# فهرس المحتويات

# المقدمـــة

أعـزائي الطلبـــــة ،

يحتوي هذا الكتاب على شرح كامل ومفصل مع أسئلة توضـيحية لمـادة الكيميـاء العضـوية ((لغيـر طلبـة الكيمياء)) بناء على الخطة الدراسية للجامعة الأردنية وهو شبيه بمثيلاته بالجامعات الأخرى مع إختلاف إسم الكتاب.

أما لطلاب مادة الكيمياء العضوية (لطلبة الكيمياء) فأن هذا الكتاب يحتوي على كم هائل من هذه المادة تتمثل بالوحدات التالية (*1، 2، 3، 5، 6*).

وإذا توفر عندي الوقت سوف أقوم بعمل كتاب خاص لهذه المادة.

إن شاء الله ستكون الأمور بسيطة وميسرة وستنجلي فكرة الخوف من الكيمياء العضوية ورأيت مركباتها بالأحلام المزعجة.

وإن شاء الله سأكون معكم في كل ماهو جديد ومفيد..

# الوحدة الأولى
# Chapter One

## الروابط والمتصاوغات
## Bonding & Isomerism

## 1/1 المركبـــات العضويـــة (Organic Compounds)

هي المركبات التي تحتوي على الكربون والهيدروجين بشكل أساسي وقد تحتـــوي علـــى ذرات أخرى مثل (O, N, F, Cl, Br, I...........)

خلال هذه المادة سوف نقوم بدراسة العديد من الذرات ويجب معرفة عدد الروابط التـــي تقوم بها كل ذرة لتسهيل رسم المركبات ومعرفة نقاط الإتصال.

| عدد الروابط | الــذرة |
|---|---|
| 4 | — C — (مع رابطتين رأسيتين) |
| 3 | — N — (مع رابطة رأسية) |
| 2 | — O — |
| 2 | — S — |
| 1 | — Cl, — F, — Br, — I, — H |

للتواصل مع المؤلف
0795306216

***Example:***

```
  H   O   Br
  |   ||  |
H—C — C — C — C≡N
  |       |
  H       H
```

```
        H—O   H         H
          |   |         |
H—C≡C — C — C — S — C — H
          |   |         |
          H   H         H
```

***Example:***

Draw the structure for Chloro methane ($CH_3Cl$)?

ارسم شكل المركب ($CH_3Cl$) ؟

***Solution:***

```
  H
  |
H—C—Cl
  |
  H
```

***Example:***

Draw the structure for Propane ($C_3H_8$)?

***Solution:***

```
  H   H   H
  |   |   |
H—C — C — C—H
  |   |   |
  H   H   H
```

## 2/1 الكهروسلبيــة (Electro Negativity) (En)

هي قدرة الذرة بالجزيء على جذب الكترونات الرابطة نحوها.

(في الجدول الدوري)

اليسار ⟵ اليمين (En↑)

الأعلى

↓

الأسفل

(En ↓)

استثناء (exception)

الكهروسلبية لـ O > Cl

- ❖ أعلى ثلاث ذرات بالجدول الدوري من حيث الكهروسلبية هي N, O, F (نوف)
- ❖ الكهروسلبية للهيدروجين (H) > عناصر المجموعات A(I, II, III) وهي (Mg, Be, K, Na, Li, B, Al)

**ملاحظة:**

عزيزي الطالب لا يتم إعطاء جدول دوري في إمتحان الكيمياء العضوية لذلك فأنت مطالب بحفظ هذه العناصر.

## 3/1 قطبيــة الرابطــة (Bond Polarity)

### العزم القطبي (Dipol moment)

يمثل العزم القطبي اتجاه الالكترونات من الأقل كهروسلبية إلى الأعلى كهروسلبية بحيث تعطي الذرة ذات الأقل كهرسلبية شحنة جزئية موجبة (δ+) والذرة ذات الأعلى كهرسلبية شحنة جزئية سالبة (δ -).

***Example:***

$$\overset{+\delta}{H} \xrightarrow{\quad} \overset{-\delta}{Cl}$$

❖ تم إعطاء قيم للكهروسلبية للذرات الموجودة بالجدول الدوري بناء على موقعها، وهذه القيم افتراضية، غير مطلوب منا معرفتها لكن المهم أننا نستطيع ترتيب الذرت مـــن حيث الكهروسلبية بالاعتماد على موقعها بالجدول الدوري.

***Example:***

$$\overset{-\delta}{H} \longleftarrow\!\!\!+ \overset{+\delta}{Li}$$

❖ كلما ازداد الفرق بقيم الكهروسلبية للذرات المكونة للرابطة ⇐ قطبية الرابطة تــزداد ⇐ الصفات الأيونية تزداد ⇐ الصفات التساهمية تقل.

Electro negativity difference ↑ ⇒ Polarity ↑
ionic characters ↑ ⇒ covalent characters ↓
"ionicity" "covalency"

***Example:***

Order the following bonds according to polarity

رتب هذه الروابط حسب القطبية

a) H – H , O – H , Cl – H , S – H , F – H

***Solution:***

1) نكتب الذرات المكونة لهذه الروابط.

H, O, Cl, S, F

2) نرتب هذه الذرات حسب قيم الكهروسلبية لها "بالاعتماد على الجدول الدوري".

F > O > Cl > S > H

3) نعطي هذه الذرات قيم افتراضية بفرق ثابت.

| F | > | O | > | Cl | > | S | > | H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | 8 | | 6 | | 4 | | 2 |

4) نوجد الفرق بالكهروسلبية للذرات المكونة للروابط ونرتبها حسب ازدياد الفرق.

| 10-2 = 8 | 8-2=6 | 6-2 = 4 | 4-2 = 2 | 2-2 = 0. |
|---|---|---|---|---|
| H – F > | H – O > | H – Cl > | H – S > | H – H |

←
polarity ↑

*Example:*

b) F – Cl, F – F, F – C, F – O, F – H

*Solution:*

F – H > F – C > F – Cl > F – O > F – F

←
polarity ↑

*Example:*

**Which of the following bonds is the most polar?**

**من في هذه الروابط أكثر قطبية؟**

a) H-B b) H-C c) H-N

d) H-O e) H-F

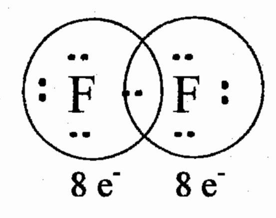
*Solution:*

**The correct answer is (e).**

*)بالإعتماد على الفرق بقيم الكهروسلبية.

## 4/1 أشكال لويس (Lewis structures)

يقوم لويس بتمثيل الكترونات المدار الأخير للذرات بنقاط.




بحيث تكون الكترونات الرابطة تابعة للذرتين معاً.

❖ ستكون الأشكال التي سنرسمها حسب طريقة لويس هي الأساس لكل ما سنأخذه في هذه المادة تقريباً.

❖ قاعدة الثمانية (Octetrule)

"هي أن تمتلك الذرة (8 e-) في مدارها الأخير داخل الجزيء، ومعظم الذرات تحاول الوصول لهذا الوضع لأنه الوضع الأكثر استقراراً (مشابه لتوزيع الغازات النبيلة)".

❖ قاعدة الاثنين "duet rule"

هي أن تمتلك الذرة الكترونين في مدارها الأخير "خاصة بالهيدروجين (H) والهيليوم (He)".

**كيفية الرسم حسب طريقة لويس:**

1) نقوم بحساب الكترونات المدار الأخير للجزيء "valence electrons".

2) نضع الذرة المركزية وحولها الذرات الطرفية وعمل رابطة واحدة فيما بينها.

3) نوصل الذرات الطرفية لوضع الاستقرار "$8e^-$ or $2e^-$".

4) نحسب الكترونات الجزيء ونطرحها من الكترونات المدار الأخير "valence electrons" والفرق نضعه على الذرة المركزية.

5) إذا لم تصل الذرة المركزية إلى وضع الاستقرار (8 e-) ولم تكن (B or Be) نقوم بعمل روابط ثنائية وثلاثية لإيصالها لوضع الاستقرار (8 e-).

B ، Be ليس لها القدرة على عمل روابط ثنائية أو ثلاثية في هذه المادة

***Example:***

$$CF_4$$

1) نقوم بحساب الكترونات المدار الأخير.

$$\text{valence } e^{-}\text{'s} = (1\times 4)+(4\times 7) = 32\,e^{-}$$

"نستطيع معرفة عدد الكترونات التكافؤ للذرة من رقم مجموعة تلك الذرة".

(الكربون (C) في المجموعة الرابعة لذلك تمتلك (4) الكترونات في مدارها الأخيـــر، والفلور في المجموعة السابعة لذلك تمتلك (7) الكترونات في مدارها الأخير).

2) نضع الذرة المركزية وحولها الذرات الطرفية وعمل رابطة واحدة فقط فيما بينهم.

```
        F
        |
  F --- C --- F
        |
        F
```

3) نوصل الذرات الطرفية لوضع الاستقرار ($8\,e^{-}$).

```
        ..
       :F:
        |
  :F̤̈--- C ---F̤̈:
        |
       :F:
        ..
```

ملاحظة: كل رابطة تمتلك الكترونين

4) نحسب الكترونـــات الجـــزيء ونطرحهـــا مـــن الكترونـــات المـــدار الأخيـــر ($32 - 32 = 0$).

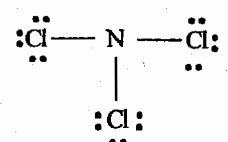
⇐ الذرة المركزية لا تمتلك الكترونات منفردة من الاكترونات.

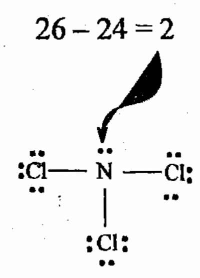
5) أصبحت الذرة المركزية تمتلك (8 e-) من الأربع روابط "انتهى الرسم"

***Example:***

$NCl_3$

Valence e⁻'s = $(1 \times 5) + (3 \times 7) = 26\ e^-$




ذرة النيتروجين تمتلك ($8\ e^-$) (انتهى الرسم)

***Example:***

$CO_2$

Valence e⁻'s = $(1 \times 4) + (2 \times 6) = 16\ e^-$

:Ö— C —Ö:

$\Rightarrow 16 - 16 = 0$

:Ö— C —Ö:

❖ الذرة المركزية تمتلك ($4\ e^-$) "وليست B أو Be) لـذلك يجـب إيصـالها لوضـع الاستقرار ($8\ e^-$) بعمل روابط ثنائية أو ثلاثية.

❖ ينقص ذرة الكربون ($4\ e^-$) لتصل إلى وضع الاستقرار لذلك نقوم بعمــل رابطتــين ثنائيتين.

$$O=C=O$$

***Example:***

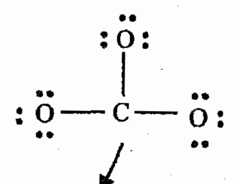
$$CO_3^{-2}$$

valence $e^-$'s $= (1 \times 4) + (3 \times 6) + 2 = 24\ e^-$

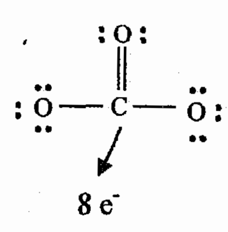
بسبب الإشارة 2 −

:Ö:
|
:Ö — C — Ö:

$$\Rightarrow 24 - 24 = 0$$



" تحتاج إلى $2\ e^-$ لذلك نعمل رابطة ثنائية"




***Example:***

$$NO^+$$

valence $e^-$'s $= (1 \times 4) + (1 \times 6) - 1 = 10\ e^-$

بسبب الإشارة 1+

نستطيع أن نفترض أي ذرة هي الذرة المركزية "سوف أعتبر (N) هي الذرة المركزية"

$$N - \ddot{\underset{..}{O}}:$$

$$\Rightarrow 10 - 8 = 2\ e^-$$

$$:N - \ddot{\underset{..}{O}}:$$

نمتلك -4 e لذلك تحتاج إلى -4 e لذلك
نقوم بعمل رابطتين إضافيتين

$$:N \equiv O:$$

8 $e^-$

***Example:***

$$CN^-$$

$$\text{valence } e^-\text{'s} = (1 \times 4) + (1 \times 5) + 1 = 10\ e^-$$

$$C - \ddot{\underset{..}{N}}:$$

$$\Rightarrow 10 - 8 = 2\ e^-$$

$$:C - \ddot{\underset{..}{N}}:$$

4 $e^-$

$$:C \equiv N:$$

8 $e^-$

## Exceptions to the octet rule استثناءات على قاعدة الثمانية

يكون الاستثناء في حال عدم امتلاك الذرة المركزية لـ -8 e في المدار الأخير داخل الجزيء.

1) إذا كانت الذرة تمتلك أقل من -8 e ، وتكون احتمالية حدوثها فقط إذا كانت الذرة المركزية (B or Be).

***Example:***

$BCl_3$

Valence $e^-$'s = $(1 \times 3) + (3 \times 7) = 24\ e^-$

:C̈l:
|
:C̤̈l— B— C̤̈l:

$\Rightarrow 24 - 24 = 0$

:C̈l:
|
:C̤̈l— B— C̤̈l:

$6\ e^-$

هنا يتوقف الرسم لأن (B) ليس لها القدرة على عمل روابط ثنائية أو ثلاثية.

$\Rightarrow$ exception
استثناء

***Example:***

$$BeH_2$$

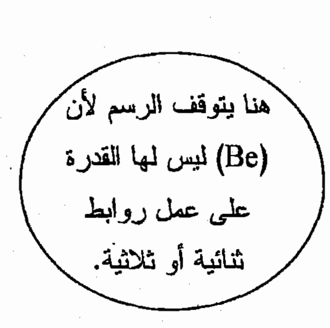
valence e⁻'s = $(1 \times 2) + (2 \times 1) = 4\ e^-$

H —— Be —— H

$\Rightarrow 4 - 4 = 0$

H —— Be —— H

4 $e^-$




$\Rightarrow$ exception

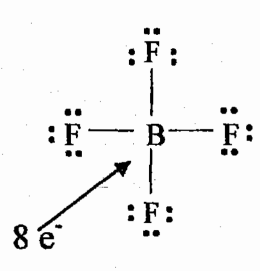
استثناء

❖ ليس كل مركب يحتوي (Be أو B) هو استثناء نستدل على الاستثناء فقط من خلال الرسم.

***Example:***

$$BF_4^-$$

Valence e⁻'s = $(1 \times 3) + (4 \times 7) + 1 = 32\ e^-$




$\Rightarrow$ not exception ليست استثناء

ملاحظة هامة:

إذا إرتبطت ( B أو Be) بأربع ذرات فلا تكون إستثناء (Not exception)

***Example***

$BF^{-1}_4$ . $BeH^{-2}_4$

2) إذا كانت الذرة المركزية تمتلك أكثر من ($8e^-$) (غير مطلوب هذا النوع من الإستثناءات في هذه المادة).

❖ إذا كانت الذرة المركزية تمتلك أكثر من $8e^-$

| عدد الذرات | عدد الأزواج المنفردة للذرة المركزية | الشكل shape | القطبية polarity | الزاوية Angle | التهجين Hybridization | مثال Example |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | لا يوجد | خطي (linear) | ✗ | 180° | Sp | Cl—Be—Cl |
| 3 | 1 or 2 | منحني (Bent or V-shape) | ✓ | 104.5° | $Sp_2$ or $Sp_3$ | $H_2O$ |
| 4 | لا يوجد | مثلث مسطح Trigonal planar | ✗ | 120° | $Sp_2$ | $BH_3$ |
| 4 | 1 | مثلث هرمي Trigonal pyramidal | ✓ | 107.3° | $Sp_3$ | $NH_3$ |
| 5 | لا يوجد | هرم رباعي الأوجه منتظم Tetra hedral | ✗ | 109.5° | $Sp_3$ | $CH_4$ |

<u>ملاحظة:</u>

(✗) تعني غير قطبي (non polar)

(✓) تعني قطبي (polar)

***Example:***

**What bond angle is associated with a trigonal planar molecule?**

**ما هي زاوية الرابطة المرافقة للجزئيات ذات الشكل المثلث المسطح؟**

a) $120^o$ b) $109.5^o$ c) $180^o$ d) $90^o$ e) $45^o$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a)</u>**

***Example:***

**What would be the spatial arrangement of the atoms of the methyl anion, : CH3-?**

ما هو الشكل الذي يمثل ترتيب الذرات في أيون الميثيل؟

a) Octahedral. B) Tetrahedral c)Trigonal planar

d) Linear e) Trigonal pyramidal

***Solution:***

**<u>The correct answer is (e)</u>**

***Example:***

**VSEPR theory predicts an indentical shape for all of the following , except:**

**حسب نظرية (VSEPR) فإن جميع الجزيئات تمتلك نفس الشكل ما عدا:**

a) $NH_3$ b)$H_3O$ C)$BH_3$ d) $CH_3^-$ e)All have the same geometry

***Solution:***

كل المركبات تملك الشكل Trigonal pyramidal ما عدا فرع (C)فهو يملك الشكل Trigonal planar

**<u>The correct answer is (c)</u>**

(VSEPR)هي النظرية التي من خلالها نستطيع معرفة أشكال الجزيئات، التي ذكرتها في صفحة (27) بالجدول .

***Example:***

**What bond angle is associaled with a tetrahedral molecule?**

**ما هي الزاوية المرافقة لجزيء شكله هرم رباعي الأوجه منتظم ؟**

a) $120^o$ b) $109.5^o$ c) $180^o$ d) $90^o$ e) $45^o$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b)</u>**

## 5/1 (Polarity of Molecules) قطبيــة الجزيئــات

ملاحظات هامة على قطبية المركبات العضوية:

1. إذا كــان المركــب يتكــون مــن كربــون ونــوع واحــد فقــط مــن الذرات ⇐ غير قطبي (non polar).

***Example:***

$CH_4$, $CCl_4$, $CO_2$, $C_3H_8$, $C_2F_4$ …

2. إذا كــان المركــب يتكــون مــن كربــون مــع أكثــر مــن نــوع مــن الذرات ⇐ قطبي (Polar).

***Example:***

$CH_3Cl$, $CH_3C(=O)-CH_3$, $CH_3C\equiv N$, $CH_3-O-CH_3$

❖ باستثناء أن يكون المركب على هذا الشكل:

$$\begin{matrix} B & & A \\ & C=C & \\ A & & B \end{matrix}$$

⇐ غير قطبي (non polar)

ومن خلال دراستنا اللاحقة سوف نطلق على هذا المركب اسم (trans)

***Example:***

H Br Cl CH₃ Cl F

C=C C=C C=C

Br H CH₃ Cl F Cl

***Example:***

**Which of the following compounds has a dipole moment?**

من في هذه المركبات يمتلك عزم قطبي؟

a) $BF_3$ b) $CH_2Cl_2$ c) $CH_3CH_3$

d) H F

C = C

F H

e) $CCl_4$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

***Example:***

**Which molecule has a zero dipole moment?**

من في هذه الجزيئات يكون العزم القطبي له يساوي صفر؟

a) $CH_3Cl$ b) $CH_2Cl_2$ C) $CHCl_3$ d) $CCl_3^-$ e) none of these

***Solution:***

Zero dipol moment = non polar

**<u>The correct answer is (d)</u>**

## كتابة الصيغ البنائية(Writing Structural Formulas) 6/1

يوجد لدينا عدة طرق لتمثيل الشكل البنائي (Structural Formula) للمركبات العضوية وهي:

### 1. Dash Formula

شكل نقوم فيه بتمثيل كل رابطة بخط مستقيم (—)

*Example:*

```
      H    O    Br   H
      |    ||   |    |
  H — C —  C —  C —  C — H
      |         |    |
      H         H    H
```

### 2. Condensed Formula: الصيغة المكثفة

نقوم بتبسيط الشكل مما هو عليه في الـ Dash Formula بعدم رسم الروابط بين الكربون والهيدروجين (C —H).

ملاحظات هامة:

- ❖ — $CH_3$: (مجموعة الميثيل methyl group) تكون دائماً طرفية.
- ❖ — $CH_2$ —: (مجموعة الميثيلين methelene group) تكون دائماً وسطية.

ملاحظة:

- ❖ دائماً ما يوجد داخل القوس يتبع ما قبله إلا إذا جاء في البداية فهو يتبع ما بعده.

***Example:***

$$CH_3CH_2\underset{|}{\overset{Br}{C}}H\,\underset{|}{\overset{OH}{C}}H-CH_3$$

$$(CH_3)_2CHCH(Br)CH_2CH_3 \;=\; CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CH_2CH_3$$

نقوم بفك الأقواس لتسهيل التعامل مع المركب

$$CH_3(CH_2)_3CH_3 \;=\; CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$(CH_3CH_2)_2CHCH(OH)CH_3 \;=\; CH_3CH_2-\overset{CH_3CH_2}{\overset{|}{C}}H-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

$$(CH_3)_2C{=}C(Br)CH_3 \;=\; CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=\overset{Br}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

$$(CH_3)_3CCH(Cl)CH_2CH_3 \;=\; CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-CH_2CH_3$$

## 3. Bond line formula (Skeletal Formula) البناء الهيكلي

هي هذا النوع من الأشكال نقوم بتمثيل كل ذرة كربون بنقطة ولا نقوم برسم ذرات الهيدروجين المتصلة بذرات الكربون. أما إذا كانت ذرة الهيدروجين متصلة بذرة غير الكربون فإننا نقوم بكتابتها.

a. $\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{\overset{Br}{\overset{|}{C}H}}-\underset{3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-\underset{4}{CH_3}$ =

Br

b. $\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{\overset{OH}{\overset{|}{C}H}}-\underset{3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-\underset{4}{CH}=\underset{5}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{6}{CH_3}$ =

OH

Cl

❖ نلاحظ ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الأكسجين (OH —) قمنا بكتابتها لأنها غير متصلة بذرة الكربون.

❖ بداية الترقيم هنا غير مهمة، من اليسار أو اليمين والترقيم هنا فقط لتوضـــيح نقاط الإتصال وكيفيّة الرسم وليس للتسمية.

c. $H - C \equiv C - C(CH_3)_2 - CHCH_2CH_3$ (carbons numbered 1–6) =

d. $(CH_3)_3CCH(OH)CH(Br)CH_3$

قبل أي شيء نقوم بفك الأقواس لتبسيط الرسم.

$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH(OH) - CH(Br) - CH_3$ (carbons numbered 1–5) =

*Example:*

Write a line-segment Formula (Bond line formula) for $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH(CH_3)_2$ ?

*Solution:*

نبسط هذه الصيغة بفك الأقواس أولاً

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH(CH_3)_2$ = $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H(CH_3){-}\overset{7}{C}H_3$

***Example:***

Write a line-segment formula for $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$ ?

***Solution:***

$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2 \quad = \quad \overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H - \overset{5}{C}H_3$ (with $CH_3$ on C2 and C4)

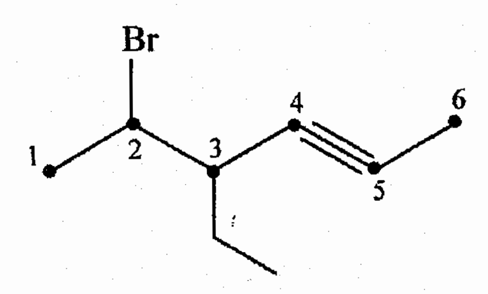
❖ قد يكون السؤال بالعكس وهو التحويل من

Structural Formula (Dash or condensed) ⟵ Bond-line Formula

***Example:***

Write Structural formula for :

***Solution:***




1. نقوم بكتابة ذرات الكربون وما يتصل بها من ذرات عدا الهيدروجين.

$$\begin{array}{cccccc} & Br & & & & \\ & | & & & & \\ \overset{1}{C} - & \overset{2}{C} - & \overset{3}{C} - & \overset{4}{C} \equiv & \overset{5}{C} - & \overset{6}{C} \\ & & | & & & \\ & & C - C & & & \end{array}$$

2. نقوم بوضع الهيدروجين وذلك من خلال معرفتنا بأن كل ذرة كربون قادرة على عمل أربع روابط.

$$\begin{array}{cccccc} & Br & & & & \\ & | & & & & \\ \overset{1}{CH_3} - & \overset{2}{CH} - & \overset{3}{CH} - & \overset{4}{C} \equiv & \overset{5}{C} - & \overset{6}{CH_3} \\ & & | & & & \\ & & CH_2 - CH_3 & & & \end{array}$$

***Example:***

Write Structural formula for:

O

Cl

$NH_2$

***Solution:***

O

2 4

1 3 5

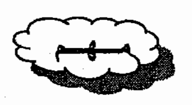
Cl

$NH_2$

$$= \quad \begin{array}{ccccc} & O & & C & \\ & \| & & | & \\ \underset{1}{C} - & \underset{2}{C} - & \underset{3}{C} - & \underset{4}{C} - & \underset{5}{C} \\ & & | & | & \\ & & NH_2 & Cl & \end{array}$$

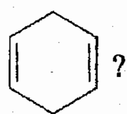
وبإكمال ذرات الهيدروجين يصبح:

$$= \quad CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\large NH_2}{|}}{CH}-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large Cl}{|}}{C}}-CH_3$$




من أحد الأسئلة المهمة التــي قــد تــرد بالامتحــان هــو كتابــة الصــيغة الجزيئيــة (Molecular Formula) من الصيغة البنائية (Structural Formula).

***Example:***

Write Molecular formula for  ?

***Solution:***

1. نقوم بحساب عدد ذرات الكربون من خلال النقاط الموجودة في الشكل.

$C_6 \quad \Rightarrow$ (4, 3, 2, 1, 6, 5)

2. نقوم بحساب عدد ذرات الهيدروجين من خلال معرفتنا بقدرة كل ذرة كربون على عمل أربع روابط.

$H_8 \quad \Rightarrow$ (2H, 1H, 1H, 2H, 1H, 1H)

$\Rightarrow$ Molecular formula = $C_6H_8$

***Example:***

O, Br ⇒ $C_6H_9BrO$

HO, OH ⇒ $C_{10}H_{12}O_2$

***Example:***

**The Molecular formula of the compound** (O) **is:**

الصيغة الجزيئية لهذا المركب هي:

a) $C_9H_{13}O$ b) $C_9H_{12}O$ c) $C_9H_{14}O$

d) $C_8H_{10}O$ e) $C_8H_{13}O$

***Solution:***

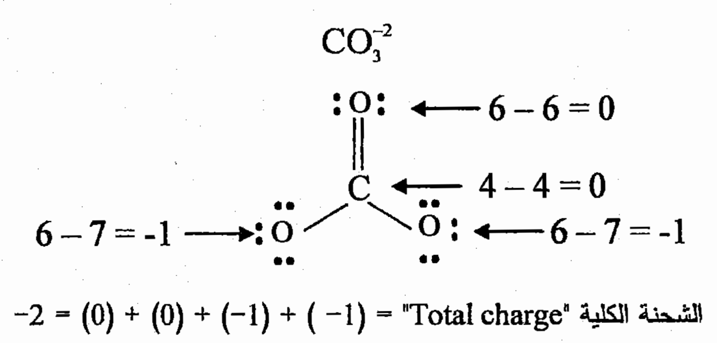
**The correct answer is (d).**

## 7/1 الشحنة (Formal Charge)

الشحنة = (عدد الكترونات المدار الأخير للذرة من الجدول الدوري) – (عدد الكترونات المدار الأخير للذرة حول الجزيء)

الرابطة هنا تحسب الكترون واحد فقط.

***Example:***




$-2 = (0) + (0) + (-1) + (-1) =$ "Total charge" الشحنة الكلية

***Example:***

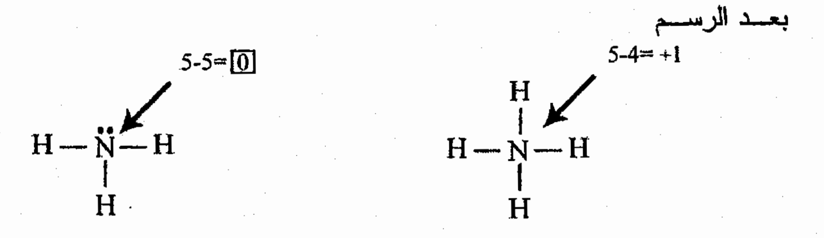
$NO_2^-$

$6-7=-1 \longrightarrow$ :Ö— N̈ ═ Ö: $\longleftarrow 6-6=0$ ; N $\longleftarrow 5-5=0$

***Example:***

Calculate the formal charge on the nitrogen atom in $NH_3$, $NH_4^+$, $NH_2^-$, $NO_2^-$?

***Solution:***




5-6= -1

H — N̈ — H

5-5=0

:Ö — N̈ ═ Ö:

***Example:***

**The formal charge of the indicated nitrogen atom in the following Lewis structure is:**

الشحنة الذرية لذرة النيتروجين المشار إليها في في رسم لويس هي:

$$H-\ddot{N}-N\equiv N:$$

a) 0 b) +1 c) +2 d) -1 e) -2

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

***Example:***

**The formal charge of <u>nitrogen</u> in:**

$$CH_3-C\equiv N-\ddot{O}:$$

**(Atomic number of nitrogen is 7)**

الشحنة الذرية للنيتروجين في هذا المركب هي:

a. -1
b. 0
c. +1
d. +2
e. -2

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

## الطنين (Resonance) 8/1

هي حركة الإلكترونات ويتبعها حركة الشحنات "وليست حركة الذرات".

***Example***:

عملياً وجد أن جميع الروابط داخل $CO_3^{-2}$ لها نفس الطول وتقع بين الرابطة الأحاديـــة والثنائية.

***Question:***

Which of the following is not an acceptable resonance structure for $N_3^-$?

مهم

a) $[:N\equiv N-\ddot{N}:]^-$

b) $[:\ddot{N}=N=\ddot{N}:]^-$

c) $[:\ddot{N}=N-\ddot{N}:]^-$

d) $[:\ddot{N}-N\equiv N:]^-$

e) all are correct

<u>الجواب الصحيح (b)</u>

***Solution:***

نلاحظ كل الجزيئات تمتلك الكترونات تكافؤ (Valence $e^-$'s) = 16 ما عدا فرع b فهي تمتلك $18\ e^-$.

***Example:***

**Which of the following pairs does not represent resonance structures?**

من في هذه الأزواج التالية لا تمثل طنين؟

a) $\bar{:}CH_2-C(=O)-CH_3$ and $\bar{:}CH_2=C(-\ddot{O}:^-)-CH_3$

b) pyridine (N with lone pair) and pyridine (N with lone pair, alternate Kekulé structure)

c) $CH_3-\overset{+}{N}(-\ddot{O}:^-)(=\ddot{S}:)$ and $CH_3-\overset{+}{N}(=\ddot{O}:)(-\ddot{S}:^-)$

d) $CH_3-C(=NH)-\ddot{O}-H$ and $CH_3-C(-NH_2)(=\ddot{O}:)$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

- لأنه حدث تغير في مواقع الذرات وليس مواقع الالكترونات.

***Example:***

**Which of the following could not be a resonance structure of $CH_3NO_2$?**

**من في هذه المركبات لا يكون أحد أشكال الطنين لـ $CH_3NO_2$؟**

a) a b)b c)c d)d e) a and b

***Solution:***

الـ Resonance هو إنتقال أزواج من الإلكترونات فقط وليس إنتقال ذرات، نلاحظ في الفرع (d) أن ذرة الهيدروجين إنتقلت من ذرة الكربون وارتبطت بذرة الأكسجين

**The correct answer is (d)**

***Example:***

**Which of the following pairs are not resonance structures?**

**من في هذه الأزواج لا تكون العلاقة بينها طنين.**

a) $CH_3-\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}$ and $CH_3-\overset{+}{O}=\ddot{N}-\ddot{O}:^-$

b) $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$ and $:\ddot{O}=\overset{+}{C}-\ddot{O}:^-$

c) $CH_3-\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}$ and $CH_3-\overset{+}{N}(=O)-\ddot{O}:$

d) Each of these pairs represents reonance structures.
e) None of these pairs represents resonance structures.

***Solution:***

الجواب الصحيح هو C لأن مواقع الذرات قد تغيرت وليست مواقع الإلكترونات .

**The correct answer is (c)**

## التهجين(Hybridization C) 9/1

- ❖ هو خلط أفلاك مختلفة بالشكل و الطاقة لأعطاء أفلاك متشابهة بالشكل و الطاقة.
- ❖ سوف نقوم بدراسة ثلاث أنواع من التهجين فقط ($Sp$, $Sp_2$, $Sp_3$)
- ❖ لتبسيط الأمور على طلابنا الأحباء.

نعتبر كل — ، ═ ، ≡ ، •• تساوي واحد.

***Example:***

$H_2C=O$ (C=O: s; C–H: p, p) ⟶ $SP_2$

$CH_4$ (C–H: s, p, p, p) ⟶ $SP_3$

$O\overset{s}{=}C\overset{p}{=}O$ ⟶ $SP$

$\overset{s}{:}C\overset{p}{\equiv}N$ ⟶ $SP$

$H\underset{p}{-}\ddot{O}\overset{p}{-}H$ (lone pairs: s, p) ⟶ $SP_3$

$H\underset{p}{-}\ddot{N}\overset{p}{-}H$, N–H (p), lone pair (s) ⟶ $SP_3$

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{Br}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H$$

SP3 SP3 SP2 SP2 SP2

$$H-C\equiv C-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Br$$

SP SP SP3 SP2 SP2 SP3

***Example:***

**In which molecule is the central carbon atom sp2 hybridized?**

**من في هذه الجزيئات يكون تهجين ذرة الكربون المركزية (sp2)**

a) $CH_4$  b) $O=C=O$  c) $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$  d) $CBr_4$  e) $H-C\equiv N$

***Solution:***

*نستطيع معرفة تهجين ذرة الكربون من خلال عدد روابط ( π ) التي تقوم بعملها*

no $\pi$ Bond → $sp^3$

one $\pi$ Bond → $sp^2$

tow $\pi$ Bonds → sp

*وبذلك يكون تهجين المركبات في السؤال كالتالي*

a) $CH_4$ → $sp^3$  b) $O=C=O$ → sp

c) $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ → $sp^2$  d) $CBr_4$ → $sp^3$

e) $H-C\equiv N$ → sp

***Solution:***

**The correct answer is (c)**

*)الرابطة الأحادية (6) هي تداخل رأسي للأفلاك (head-head) بين الأفلاك المهجنة (Sp, $Sp_2$, $Sp_3$) وغير المهجنة (S)، ويتحدد نوع الرابطة الأحادية من أنواع الأفلاك المكونة لها:

- ❖ الرابطة الثنائية (π) تنتج من تداخل أفلاك (P) مع بعضها البعض.
- ❖ دائماً بين أي ذرتين تكون الرابطة الأولى (σ) وما بعدها كله (π)

***Example:***

$H \overset{\sigma}{-} C \overset{\sigma}{\underset{\pi\ \pi}{\equiv}} N$

$O \overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}} C \overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}} O$

H₂C=O: C=O (π || σ), C–H (σ), C–H (σ)

CH₄: C–H (σ) ×4

***Example:***

**Identify the atomic orbitals in he C-C sigma bond in ethyne.**

عرف الأفلاك الداخلية في تكوين الرابطة الأحادية (6) في مركب الإيثاين

**a) Sp3 - Sp2** **b)Sp - Sp** **c)Sp2 - Sp2**

**d)Sp3 - S**

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b)</u>**

*) شكل مركب الإيثاين هو (H-C=C-H) ، كل من ذرتي الكربون تمتلك تهجين (sp) ، لذلك الرابطة الأحادية المتكونة بينهما ناتجة عن تداخل أفلاك (sp-sp).

***Example:***

**The hybridization of the tertiary carbon atom in**

**تهجين ذرة الكربون الثلاثية ($3^0$) في هذا المركب هو**

$$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2\overset{\overset{\large Br}{|}}{C}HCH_3$$

is:

a. $sp^2$ b. sp c. $sp^3$ d. $sp^1$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

## <u>(Functional group) المجموعات الوظيفية</u>

هي مجموعة من الذرات تحدد بشكل عام الصفات الكيميائية والفيزيائية للمركب ومن خلالها نستطيع تصنيف المركب بإسم محدد.

| | Structure | Class of compound | Specific example | Common name of the specific example |
|---|---|---|---|---|
| *A. Functional groups that are a part of the molecular framework* | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ | alkane | $CH_3-CH_3$ | ethane, a component of natural gas |
| | $>C=C<$ | alkene | $CH_2=CH_2$ | ethylene, used to make polyethylene |
| | $-C\equiv C-$ | alkyne | $HC\equiv CH$ | acetylene, used in welding |
| | (benzene ring) | arene | (benzene ring) | benzene, raw material for polystyrene and phenol |
| *B. Functional groups containing oxygen* | | | | |
| *1. With carbon–oxygen single bonds* | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-OH$ | alcohol | $CH_3CH_2OH$ | ethyl alcohol, found in beer, wines, and liquors |
| | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-O-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ | ether | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | diethyl ether, once a common anesthetic |
| *2. With carbon–oxygen double bonds** | $-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$ | aldehyde | $CH_2=O$ | formaldehyde, used to preserve biological specimens |
| | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ | ketone | $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3$ | acetone, a solvent for varnish and rubber cement |
| *3. With single and double carbon–oxygen bonds* | $-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$ | carboxylic acid | $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$ | acetic acid, a component of vinegar |
| | $-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ | ester | $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OCH_2CH_3$ | ethyl acetate, a solvent for nail polish and model airplane glue |
| *C. Functional groups containing nitrogen*** | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-NH_2$ | primary amine | $CH_3CH_2NH_2$ | ethylamine, smells like ammonia |
| | $-C\equiv N$ | nitrile | $CH_2=CH-C\equiv N$ | acrylonitrile, raw material for making Orlon |
| *D. Functional group with oxygen and nitrogen* | $-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NH_2$ | primary amide | $H-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NH_2$ | formamide, a softener for paper |
| *E. Functional group with halogen* | $-X$ | alkyl or aryl halide | $CH_3Cl$ | methyl chloride, refrigerant and local anesthetic |
| *F. Functional groups containing sulfur†* | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-SH$ | thiol (also called mercaptan) | $CH_3SH$ | methanethiol, has the odor of rotten cabbage |
| | $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-S-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ | thioether (also called sulfide) | $(CH_2=CHCH_2)_2S$ | diallyl sulfide, has the odor of garlic |

## Example:

سوف أقوم باعطاء بعض المركبات وتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة داخـــل هـــذا المركب.

ketone

$CH_2NH_2$

amine

alkene

eseter

$OCH_3$

keton

alkyne

aldehyde

Arene (Aromatic)

amide

$NH_2$

OH

alcohol

alkene

$CH_3 — O — CH_2CH = CH_2$

ether

*) عزيزي الطالب، يتوجب عليك معرفة المجموعات الوظيفية المكونة لكل مركب قد يرد معك في الإمتحان، وهذه من الأسئلة التي قد ترد معك في الإمتحانات.

*Example:*

**Which compound is a ketone?**

من في هذه المركبات يمثل الكيتون؟

a) $H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$

b) $CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_2CH_3$

c) $H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OCH_3$

d) $H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$

e) $CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b)</u>**

***Example:***

The compund shown below is a synthetic estrogen. In addition to cycloalkane skeleton, the above molecule also contains the following functional groups:

Ho C≡C
H₃C
O

a) Ether, alcohol, alkyne.

b) Aldehyde, alkene, alkyne, alcohol.

c) Alcohol, carboxylic acid, alkene, alkyne.

d) Ketone, alkene, alcohol, alkyne.

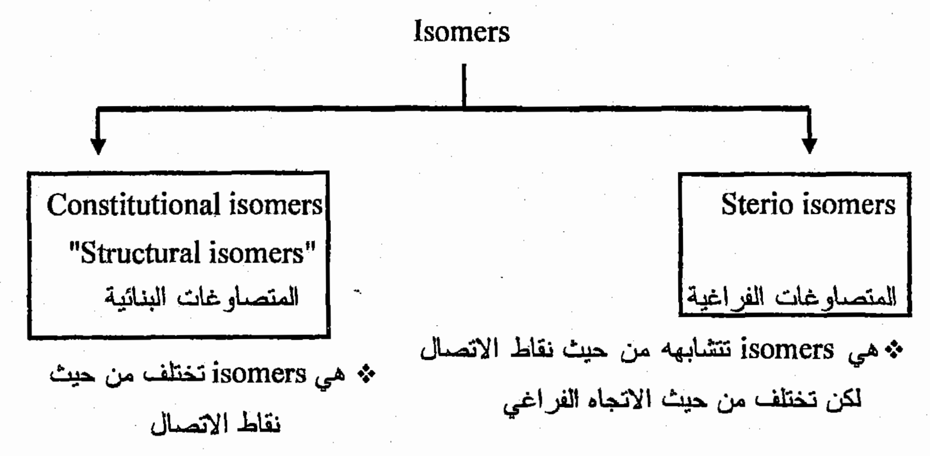
***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

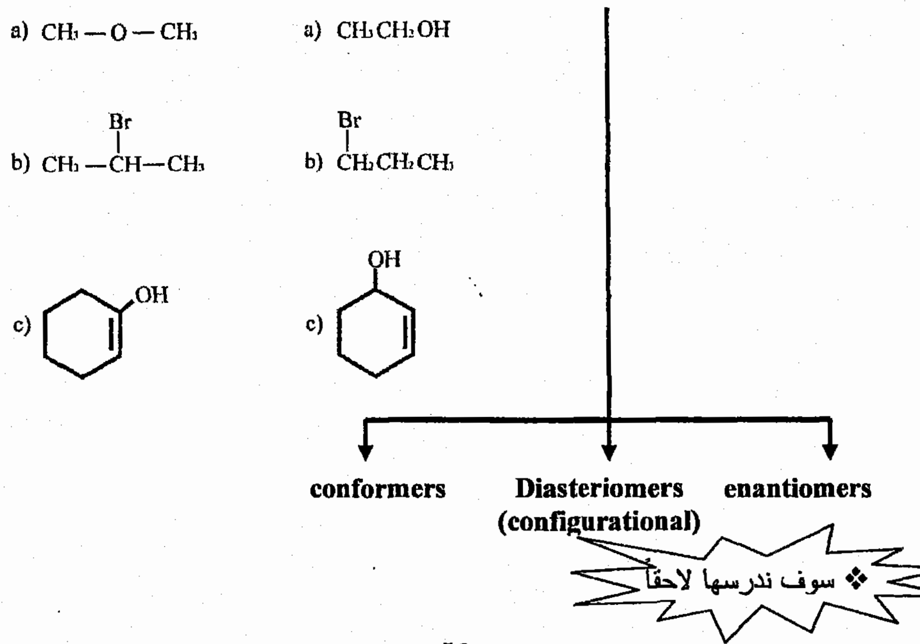
## المتصاوغـــات (Isomers) 10/1

هي مركبات عضوية تمتلك نفس الصيغة الجزيئية (Molecular Formula) وتختلـف من حيث الصيغة البنائية (Structural Formula).

كيفية الإختلاف من حيث الصيغة البنائية (Structural Formula) هو من يحدد نوع الـ Isomer.




***Example:***



الآن سوف نتحدث بالتفصيل عن الـ

**Constitutional isomer (Structural isomers)**

**ملاحظة:**

أي سؤال في الإمتحان يطلب رسم أو حساب عدد الـ isomers فهو يقصد عن الـ constitutional isomers

***Example:***

Draw structural formulas for all possible isomers having the following molecular formula?

ارسم جميع الصيغ البنائية الممكنة للمتصاوغات التي تمتلك الصيغة الجزيئية التالية؟

a. $C_3H_7Br$

1) $CH_3-CH_2-CH_2Br$ (Br on the terminal carbon)

2) $CH_3CH(Br)CH_3$

b. $C_4H_{10}O$

1) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

2) $CH_3CH_2CH(OH)-CH_3$

3) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$

4) $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$

5) $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

6) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$

7) $CH_3-CH(CH_3)-O-CH_3$

**ملاحظة:**

عند رسم متصاوغات لمركب يحتوي (σ) تذكر بأن ذرة الأوكسجين قادرة علـــى عمـــل رابطتين قد تكون بين (H,C) أو (C,C)

c. $C_5H_{12}$

1) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

2) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$

3) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

d. $C_6H_{14}$

1) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

2) $CH_3CH(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$

3) $CH_3CH_2CH(CH_3)-CH_2CH_3$

4) $CH_3CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

5) $CH_3C(CH_3)_2-CH_2CH_3$

*) عزيزي الطالب:سوف تتعلم لاحقاً تسمية المركبات العضوية ولتكون هذه المركبات متصاوغات بنائية (Comstitutional isomers) يجب أن تختلف من حيث الإسم.

**Which compound is *not* an isomer of the others?**

1: $CH_3CH{=}CHCH{=}O$

2: cyclobutanol (OH)

3: butanone (O)

4: but-3-en-1-ol (OH)

a. 1 b. 2 c. 3 d. 4

e. All of these are isomers of each others

**The correct answer is (a)**

## 11/1 أسئلة عامة على الوحدة

**In which of the following structures, does the central atom have a zero formal charge?**

a. $(CH_3)_4C$ b. $H_3C-\ddot{O}(H)-CH_3$ c. $H_3C-\ddot{N}^{..}-CH_3$ d. $(CH_3)_4N$

**The correct answer is (a)**

**Which of the following bonds is the least polar?**

a. H-F b. H-C c. H-N d. H-O

**The correct answer is (b)**

**The structure of prostaglandin is given bellow, then the molecular formula of the compound is**

a. $C_{20}H_{42}O_5$ b. $C_{20}H_{36}O_5$ c. $C_{20}H_{34}O_5$ d. $C_{21}H_{34}O_5$

**The correct answer is (c)**

# الوحـدة الثانيـة
# Chapter Two

# الألكانـات والألكانـات الحلقيـة
# Alkanes & Cyclo Alkanes

## الألكانــات Alkanes 1/2

**General formula (الصيغــة العامــة)** = $C_nH_{(2n+2)}$

**Functional group (المجموعة الوظيفية)** = $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$

***Example:***

$C_5H_{12}$, $C_{10}H_{22}$, $C_{22}H_{46}$

***Example:***

What is the molecular formula of alkane with six carbon atoms?

ما هي الصيغة الجزيئية للألكان الذي يمتلك ستة ذرات من الكربون؟

***Solution:***

$C_6H_{(2x6+2)} = C_6H_{14}$

## 2/2 تسميــة المركبــات العضويــة

## (Nomane Clature of Organic Compounds)

في هذه المادة سوف نقوم بتسمية المركبات العضوية بالإعتماد على النظام العالمي لتسمية المركبات العضوية (IUPAC system) وهو اختصار لـ International Union of Pure and Applied Chemistry.

طريقة التسمية:

1. نختار أطول سلسلة متضمنة المجموعات الوظيفية "إذا تشابهت سلسلتين بالطول فإننا نختار السلسلة التي تمتلك أكبر عدد من التفرعات.

***Example:***

```
    C   C—C
    |   |
[C—C—C—C—C—C—C]
           |
         C—C—C
```

✗ 3 تفرعات على السلسلة الرئيسية

```
    C     C — C
    |     |
[C — C — C — C — C] — C — C
                 |
            C — [C — C]
```

✓ 4 تفرعات على السلسلة الرئيسية

2. نرقم من الجهة ذات الأعلى أولوية بالترقيم، والأولوية بـالترقيم للمجموعـات الوظيفية كالتالي:

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > -\overset{O}{\overset{\|}{C}}- > -\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}- > -NH_2 > -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- > -C\equiv C- > (X=F, Cl, Br, I) > R$$

3. نكتب أسماء التفرعات حسب الترتيب الهجائي للحروف "الـ suffix لا تـدخل بالترتيب الهجائي مثل ..... di, tri, sec, ter, ماعدا iso فإنها تدخل بالترتيـب الهجائي".

4. ثم نسمي السلسلة الرئيسية بالإعتماد على المجموعة الوظيفية التي تحتويها.

❖ ملاحظة: دائماً بين الرقم والكتابة أو الكتابة والرقم نضع ( — ) وبين الرقم والرقم نضع ( , ).

❖ عزيزي الطالب إسم أي مركب عضوي يجب أن يتناسق مع نهاية اسم العائلة التي يعود إليها (مثلاً: إذا كان المركب alkane فيكون اسمه ethane, methane, .... إذا كان alkene فيكون إسمه ethane propene, ... ماعدا الـ aldehyde فيكون اسم المركب متناسق مع بداية اسم العائلة فمثلاً يكون ... ,methanal, ethanal)

## 3/2 (Alkyl Group) مجموعة الألكيل

**General formula (الصيغة العامة) = $C_nH_{(2n+1)}$**

**Functional group (المجموعة الوظيفية) = — R**

دائماً نعامل مجموعة الألكيل (R ———) على أنها تفرع.

سوف أقوم بذكر مجموعات مهمة من الألكيل يجب حفظها.

1. $CH_4$ = methane (alkane)
   $\Rightarrow$ — $CH_3$ = methyl (alkyl)

ويرمز له بالرمز (— Me)

2. $CH_3CH_3$ = ethane (alkane)
   $\Rightarrow$ —$CH_2CH_3$ = — $C_2H_5$ = ethyl (alkyl)

ويرمز له بالرمز (— Et)

3. $CH_3CH_2CH_3$ = Propane (alkane)

ويمتلك شكلين مختلفين:

a) إذا تم الارتباط من الطرف

$\Rightarrow$ — $CH_2CH_2CH_3$ = Propyl (alkyl)

ويرمز له بالرمز (— Pr)

b) إذا تم الارتباط من الوسط

$$CH_3\underset{|}{C}HCH_3 \quad = \quad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}- \quad = \quad (CH_3)_2CH- \quad = \quad \text{iso Propyl}$$

ويرمز له بالرمز (— ipr)

4. $CH_3CH_2CH_2CH_3$ = Butane (alkane)

ويمتلك أربعة أشكال مختلفة:

a) إذا تم الارتباط من الطرف

$\Rightarrow$ — $CH_2CH_2CH_2CH_3$ = Butyl (alkyl)

ويرمز له بالرمز (— Bu)

b) إذا تم الارتباط من ذرة الكربون الثانية

$$\Rightarrow CH_3\underset{|}{C}H-CH_2CH_3 \quad = \quad \text{sec Butyl (alkyl)}$$

c) إذا تم الارتباط بهذا الشكل

$$\Rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2- \quad = \quad \text{iso Butyl (alkyl)}$$

d) أو بهذا الشكل

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}- \quad = \quad (CH_3)_3C- \quad = \quad \text{ter-Butyl (alkyl)}$$

❖ وهو أهم هذه الأشكال

5. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ = Pentane (alkane)

له أشكال متعددة لكني سأذكر اثنين منها فقط

a) — $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ = Pentyl (alkyl)

b) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$ = neo Pentyl

6.  = $C_6H_6$ = Benzene

a) $C_6H_5-$ = phenyl (—ph)

b) $C_6H_5CH_2-$ = Benzyl

7. $CH_2=CH-$ = Vinyl

8. $CH_2=CH-CH_2-$ = allyl

**ملاحظات هامة للتسمية:**

*) إذا وردت نفس المجموعة أكثر من مرة في المركب فإننا نستخدم هـذه الرمـوز للدلالة على عدد التكرار.

| Di | ثنائي |
|---|---|
| Tri | ثلاثي |
| Tetra | رباعي |
| Penta | خماسي |
| Hexa | سداسي |



| Name of alkane<br>اسم الألكان | Molecular formula<br>الصيغة الجزيئية | No. of Carbons<br>عدد ذرات الكربون |
|---|---|---|
| 1) methane | $CH_4$ | 1 |
| 2) ethane | $C_2H_6$ | 2 |
| 3) Propane | $C_3H_8$ | 3 |
| 4) Butane | $C_4H_{10}$ | 4 |
| 5) Pentane | $C_5H_{12}$ | 5 |
| 6) hexane | $C_6H_{14}$ | 6 |
| 7) heptane | $C_7H_{16}$ | 7 |
| 8) octane | $C_8H_{18}$ | 8 |
| 9) nonane | $C_9H_{20}$ | 9 |
| 10) decane | $C_{10}H_{22}$ | 10 |

## تسمية الألكانات(Naming of Alkanes) 4/2

**ملاحظة:**

- سوف نتبع القاعدة الذهبية لاختيار الجهة التي سنبدأ منها الترقيم وهي (أولوية ← موقع ← إسم)

***Example:***

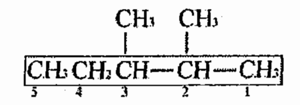
$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{}{CH}}(CH_3)-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}\,\overset{5}{CH}(CH_2CH_3)-\overset{6}{CH_2}\,\overset{7}{CH_3}$$

بما أن كل من ($-CH_3$ ، $-CH_2CH_3$ ) تمتلك نفس الأولوية بالترقيم فإننا نختـــار التفرع الأقرب لطرف السلسلة وهو ($-CH_3$) (الموقع).

نضع أسماء التفرعات حسب الترتيب الهجائي (ethyl قبل methyl) (لا توجد علاقة بين رقم المجموعة وموقعها بالتسمية نعتمد على الترتيب الهجائي للحروف) ثم اسم السلسلة الرئيسية:

5-ethyl-2-methyl heptane

***Example:***



2,3-dimethyl Pentane

***Example:***

```
        6    5
       CH3 CH2
            |   4    3    2    1
CH3 —  CH — CH2 CH — CH3
                 |
                CH3
```

2,4-dimethyl hexane

***Example:***

```
                CH3CHCH3
 6    5    4     |3      2 1
CH3 CH2 CH2 CH — CHCH3
                  |
                 CH3
```

3-isopropyl-2-methyl hexane

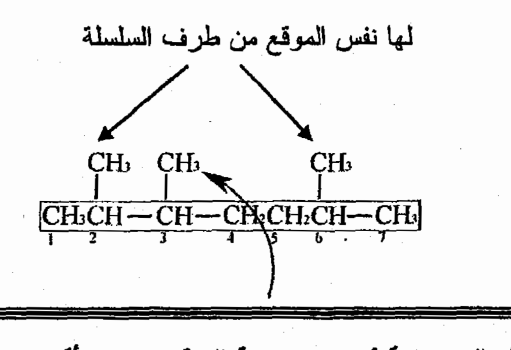
***Example:***

```
     CH3CH2          CH3
 1   2   3|     4     5|    6   7
CH3 CH2 CH — CH2 — CH — CH2CH3
```

نلاحظ من أن كل ($—CH_3$ ، $—CH_2CH_3$) لهما نفس الأولوية (أولوية) وتقع على نفس البعد من طرف السلسلة (الموقع) لذلك نبدأ الترقيم من ($—CH_2CH_3$) لأنها تمتلك الترتيب الهجائي الأعلى (إسم).

3-ethyl-5-methyl heptane

***Example:***




**نعتمد على هذه المجموعة في تحديد جهة الترقيم وتكون أقرب من جهة اليسار**

2,3,6-trimethyl heptane

***Example:***

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
CH_3-C-CH_3 \\
| \\
\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}-\overset{6}{C}H_2\overset{7}{C}H_2\overset{8}{C}H_2\overset{9}{C}H_3 \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

❖ نستطيع الترقيم من اليسار أو اليمين

5-terbutyl-5-methyl nonane

***Example:***

An IUPAC name for the following compound is:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\quad CH_3 \qquad\quad CH_2 \\
\quad | \qquad\qquad | \\
CH_3-C-CH_2-CH-CH_3 \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

a ) 4-Ethyl-2,2-dimethylpentane.

b) 2-Ethyl-4,4-dimethylpentane.

c) 3,5,5-Trimethylhexane.

d) 2,2,4-Trimethylhexane.

e) 1-tert-Butyl-2ethylpropane.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d)</u>**

***Example:***

Give the correct IUPAC name for each of the following compounds:

$$CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{CH_2CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH_3$$

$$\overset{}{CH_3}-\underset{\underset{\overset{7}{CH_2}\overset{8}{CH_3}}{|}}{\overset{6}{CH}}-\overset{5}{CH_2}-\overset{\overset{CH_2CH_3}{|}}{\overset{4}{CH}}-\underset{\underset{\overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3}}{|}}{\overset{3}{CH}}-CH_3$$

4-ethyl-3,6-dimethyl octane.

H Cl H $C_2H_5$

(trans) 1-cloro –3-ethyl cyclo hexane.

***Example:***

The IUPAC name for $CH3CH2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH2-\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{CH}-CH3$

الإسم العالمي لهذا المركب هو:

a) 6-Ethyl-3,4-dimethylheptane.

b) 2-Ethyl-4,5-dimithylheptane.

c) 3,4,6-Trimethyloctane.

d) 3,5,6-Trimethyloctane.

e) 2-(1-Methylpropyl)-4-methylhexyne.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

## 5/2 هاليــدات الألكيــل

## Alkyl & Halogen Substituted (alkyl halides)

**Functional group (المجموعة الوظيفية)** = R – X

(X= – F, – Cl, – Br, – I)

***Example:***

$CH_3CH_2CH_2Br$

## (Naming of alkyl halides) تسمية هاليدات الألكيل

يوجد طريقتين للتسمية:

1. الطريقة الشائعة (common name) وتكون كالتالي:

= name of alkyl + name of halide

(اسم الألكيل)          (اسم الهاليد)

***Example:***

$CH_3CH_2Br$ = ethyl Bromide

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-I$$ = ter Butyl Iodide

$$CH_3\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$ = iso Bropyl Chloride

(لأن (Cl) ترتبط من المنتصف كتــبنا iso propyl)

❖ لا نستطيع تسمية جميع هاليدات الألكيل بهذه الطريقة، لأننا نعرف عدد محدود من أسماء مجموعات الألكيل.

2. باستخدام النظام العالمي للتسمية (IUPAC) كما ورد سابقاً.

تعامل(X-) على أنها تفرغ، وتكون أسماء التفرعات كالتالي:

| | |
|---|---|
| – F = Flouro | – Cl = Chloro |
| – Br = Bromo | – I = Iodo |

نعامل الهالوجينات (X —) على أنها تفرع يمتلك أولوية أعلى من مجموعة الألكيـل (R —) من حيث الترقيم.

***Example:***

$$CH_3-\underset{2}{\overset{Br}{CH}}-\underset{3}{CH_2}-\underset{4}{\overset{CH_3}{CH}}-\underset{5}{CH_3}$$

❖ نرقم من الجهة الأقرب لـ Br

2-Bromo-4-methyl Pentane

***Example:***

$$\underset{1}{CH_3}\underset{2}{\overset{Cl}{CH}}-\underset{3}{CH_2}\underset{4}{\overset{Br}{CH}}-\underset{5}{CH_2}\underset{6}{CH_3}$$

❖ نرقم من جهة ( Cl— ) لأنها أقرب لطرف السلسلة

4-Bromo-2-Chloro Hexane

***Example:***

$$\overset{6}{CH_3}\overset{Cl}{\underset{5}{CH}}-\overset{4}{CH_2}\underset{CH_3}{\overset{3}{CH}}-\overset{Br}{\underset{2}{CH}}-\overset{1}{CH_3}$$

❖ بما أن كل من (Cl & Br) لها نفس الأولوية وتقع على نفس البعد من طـرف السلسلة (موقع) فإننا نرقم من جهة (Br) لأن لها أعلى أولوية من حيث الترتيب الهجائي (إسم).

2-Bromo-5-chloro-3-methyl hexane

***Example:***

$$\underset{\overset{|}{CH_3}}{}\ \ \ \ \underset{\overset{|}{Br}}{}\ \ \ \ \underset{\overset{|}{CH_2CH_3}}{}$$

$$\boxed{\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H\overset{6}{C}H_2\overset{7}{C}H_3}$$

(substituents: $CH_3$ on C-2, Br on C-4, $CH_2CH_3$ on C-5)

❖ نلاحظ أن ترقيم ال (Br) متشابه من الجهتين لذلك نلجأ الى الأولوية الأقل رتبة من (X —) وهي (R) لذلك نرقم من جهة ($—CH_3$) الأقرب لطرف السلسلة

4-Bromo - 5- ethyl - 2 - methyl heptane

***Example:***

Give an IUPAC name for $CH_2ClF$?

***Solution:***

1-chloro-1-flouro methane

OR:

Chloro flouro methane

<u>ملاحظة:</u> نستطيع عدم كتابة رقم (1) بالتسمية.

***Example:***

Name the following compounds by the IUPAC system?

a) $CH_3CHFCH_3$ b) $(CH_3)_3CCH_2CHClCH_3$

***Solution:***

a) $\boxed{\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H\overset{1}{C}H_3}$ (F on C-2) = 2- Flouro Propane

b) $\boxed{\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3}$ (two $CH_3$ on C-4, Cl on C-2) = 2- Chloro-4,4-di methyl Pentane

***Example:***

Write the structural formulas for the following compounds?

اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية؟

<u>**ملاحظة**</u>: في حال كتابة الصيغة البنائية للمركب من الاسم، نقوم بوضع السلسلة الرئيسية ثم ترقيمها ووضع التفرعات عليها.

a) 2-bromo-3-methyl pentane

$$\underset{1}{C}-\underset{2}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}-\underset{3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{4}{C}-\underset{5}{C}$$

الآن نكمل ذرات الهيدروجين للمركب

$$CH_3\overset{Br}{\overset{|}{C}H}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2CH_3$$

b) 1,1,3,3-tetra chloro propane

$$Cl-\underset{1}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{2}{C}-\underset{3}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-Cl \longrightarrow Cl-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-Cl$$

c) 4-ethyl-2,2-di methyl hexane

$$\underset{1}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{2}{C}}}}-\underset{3}{C}-\underset{4}{\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C} \longrightarrow CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2CH_3$$




***Example:***

Why the name given here is incorrect, give a correct name in each case?

لماذا الاسم المعطى هنا غير صحيح؟ اكتب الاسم الصحيح لكل حالة؟

❖ في هذا النوع من الاسئلة نقوم بالرسم حسب الاسم المعطى ثم نقوم بتسمية هذا المركب مجدداً حسب الطريقة الصحيحة التي تعلمناها.

a) 1-methylbutane

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

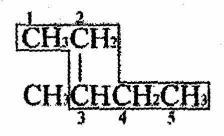
❖ الخطأ هو باختيار أطول سلسلة والصحيح هو pentane

b) 2,3-di bromo propane

$$\begin{array}{ccc} & Br & Br \\ & | & | \\ CH_3 & CH & CH_2 \\ 3 & 2 & 1 \end{array}$$

❖ الخطأ من حيث الترقيم، والصحيح هو 1,2-di bromo propane

c) 2-ethyl butane



❖ الخطأ هو باختيار أطول سلسلة والصحيح هو 3-methyl pentane

d) 4-chloro-2-methylbutane

$$\underset{4}{CH_3}\,\underset{3}{CH_2}\,\underset{2}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-\underset{1}{\overset{\overset{Cl}{|}}{CH_2}}$$

❖ الخطأ بالترقيم والصحيح هو 1-chloro-2-methyl butane

***Example:***

**Which of the following is a correct IUPAC name?**

**من في هذه الأسماء صحيح حسب الطريقة العالمية للتسمية؟**

a) 3,6-dimethyheptane

b) 5-methyl-3-ethylheptane

c) 5-ethyl-3-methylheptane

d) 4-ethyl-4-methlyheptane

e) 5-ethyl-3-methylheptane

***Solution:***

**The correct answer is (d).**

❖ ولتصحيح باقي الأسماء

a) 2,5-dimethylheptane.

b) 3-ethyl-5-methylheptane

c) 3,4-dimethyloctane

e) 3-ethyl-5-methylheptane

## 2/6 قوى التجاذب بين الجزئيات (Inter molecular interaction)

يوجد لدينا ثلاث أنواع من قوى التجاذب بين الجزيئات

### 1. Hydrogen Bonding (الرابطة الهيدروجينية)

يحدث مثل هذا النوع من الترابط عندما ترتبط ذرة الهيدروجين بأحد الذرات (N, O, F)

***Example:***

$$H_2O,\ NH_3,\ HF,\ CH_3OH,\ CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH,\ CH_3NHCH_3, ......$$

## 2. Dipol-Dipol forces (قوى ثنائية القطب)

تكون هذه القوى للمركبات القطبية (Polar).

❖ ورد ذكر كيفية معرفة المركبات القطبية وغير القطبية بالوحدة الاولى.

***Example:***

$$CH_3Cl,\ CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3,\ CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}-CH_3,\ CH_3-O-CH_3,\ \ldots\ldots$$

## 3. London forces (قوى لندن)

تكون هذه القوى للمركبات غير القطبية (non polar)

***Example:***

$C_3H_8$, $CO_2$, $C_2F_4$, $C_5H_{10}$, …….

## <u>كيفية المقارنة من حيث درجة الغليان (Boiling Point "Bp")</u>

1. نقارن من حيث قوى التجاذب الرئيسية بين الجزيئات

Hydrogen Bonding > Dipol-Dipol >London

$\longleftarrow$

B.P $\uparrow$

***Example:***

$CH_3CH_2OH > CH_3-O-CH_3$

H-bonding　　Dipol-Dipol

2. إذا تشابهت القوى الرئيسية، ننظر إلى الكتلـــة الموليـــة (Molar mass "Mm") وبشكل أبسط عدد ذرات الكربون.

$$Mm \uparrow \Rightarrow B.P \uparrow$$

(no. of carbons↑)

***Example:***

$CH_3CH_2CH_2CH_3 > CH_3CH_3$

| $CH_3CH_2CH_2CH_3$ | $CH_3CH_3$ |
|---|---|
| London | London |
| 4C | 2C |

3. إذا تشابهت القوى الرئيسية والكتلة المولية ننظر الى الشكل

$$Branching \uparrow \Rightarrow B.P \downarrow$$

(التفرع)

***Example:***

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH > CH_3C(CH_3)_2-OH$

| $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ | $CH_3C(CH_3)_2-OH$ |
|---|---|
| H-bonding | H-bonding |
| 4C | 4C |
| Less branching | More branching |
| أقل تفرع | أكثر تفرع |

***Example:***

$HOCH_2CH_2OH > CH_3C(CH_3)_2-CH_2OH > CH_3CH_2CH_2CH_2OH > CH_3CH(CH_3)-CH_2OH$

(two-OH groups) (5C) (4C) (4C)

←

B.P↑

***Example:***

The hexane isomer with lowest boiling point is:

أحد متصاوغات الهيكسان الذي يمتلك أقل درجة غليان

a) n-hexane b) 2-methylpentane

c) 2,2-dimethylbutane d) 3-methylpentane

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c) لأنه أكثر تفرع</u>**

***Example:***

The constitutional isomer of $C_3H_8O$ that has the lower boiling point:

متصاوغ بنائي لـ$C_3H_8O$ يمتلك أقل درجة غليان

***Solution:***

$CH_3-O-CH_2CH_3$

***Example:***

There are five constitutional isomers for $C_6H_{14}$ Structures of three of these are given below:

يوجد خمسة متصاوغات بنائية لـ $C_6H_{14}$، ثلاثة من هذه المتصاوغات معطاة كالتالي:

| $CH_3(CH_2)_4CH_3$ | $(CH_3)_3CCH_2CH_3$ | $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ |
|---|---|---|
| (A) | (B) | (C) |

a) Draw stucturer for the other two isomers ( D,E ).

أرسم شكل المتصاوغين البنائيين الأخريين

D) $CH_3\,CH\,CH_2\,CH_2\,CH_3$ with $CH_3$ on the second carbon (CH)

```
D) CH3 CH CH2 CH2 CH3
       |
       CH3
```

```
E) CH3 CH2 CH CH2 CH3
           |
           CH3
```

Which one of the five isomers would have the highest boiling point.

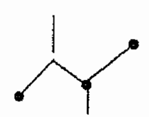
من في هذه المصاوغات أعلى درجة غليان

A) $CH_3(CH_2)_4\ CH_3$

لأنه أقل تفرع.

Draw a line formula for (C).

أرسم الصيغة الخطية للمركب (C)



Give IUPAC name for (B).

أعط الإسم العالمي للمركب (B)

2,2-dimethylbutane.

***Example:***

**Which of these compounds would give the highest boling point?**

**من في هذه المركبات يمتلك أعلى درجة غليان**

a) 2-Methylhexane b) Heptane c) 3,3-Dimethylpentane

d) Hexane e) 2-Methylpentane

***Solution:***

**The correct answer is (b)** **لأنه أكثر عدد ذرات كربون وأقل تفرع**

***Example:***

**Which is not an intermolecular attractive force?**

**من في هذه القوى ليست قوى تجاذب بن الجزيئات؟**

a) Ion-ion b) van der Waals c) Dipole-dipole

d) Resonance e) Hydrogen bonding

***Solution:***

**The correct answer is (d)**

***Example:***

Which compound would you expect to have the lowest boiling point?

**من في هذه المركبات تتوقع أن يمتلك أقل درجة غليان**

| a) | b) | c) | d) |
|---|---|---|---|
| $CH_3CH_2CH_2C(=O){-}NH_2$ | $CH_3CH_2C(=O){-}NHCH_3$ | $CH_3C(=O){-}N(CH_3)_2$ | $CH_3CHC(=O){-}NH_2$ |

لأن كل المركبات في السؤال تملك H-Bonding عدا فرع (C) فهو dipol - dipol

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c).</u>**

***Example:***

**The isomer $C_4H_{10}O$ with highest boiling point:**

***Solution:***

**The answer is: $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$**

*) لأنه يمتلك رابطة هيدروجينية وأقل تفرع ممكن للصيغة المعطاة بالسؤال.

## <u>2/7 تشكل الألكانات (Conformation of Alkane)</u>

- ❖ We have easy rotation around carbon-carbon single bond (C—C)

لدينا سهولة بالدوران حول الرابطة الأحادية بين ذرات الكربون

- ❖ Conformational isomers:

Isomer different in the rotation around single bond

المتصاوغات (isomers) التي تختلف عن بعضها البعض من حيث الدوران حول الرابطة الأحادية تسمى بـ (conformational isomers).

**1. Ethan $CH_3CH_3$**

❖ سوف نقوم الآن برسم أشـكال (new man) بحيـث نختـار ذرتـي كربـون متجاورتين يمتلكان أكبر عدد من التفرعات " أي مجموعة عدا الهيدروجين".

H H
H—C—C—H
H H

ندور بمقدار

60°

Staggered
" more stable"
أكث إستقرار

نثبت الذرة الأمامية
ونحرك الذرة الخلفية

Eclipsed
" less stable"
أقل إستقرار

⇒ Stability ↑ ⇒ energy ↓ "or heat" ↓
الإستقرار الطاقة الحرارة

❖ في هذه الحالة يوجد شكلين فقط من أشكال (new man).

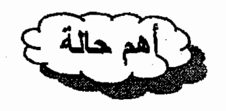
**2. Propane $CH_3CH_2CH_3$**

H H
H—C—C—$CH_3$
H H

Staggered
" more stable"
أكثر إستقرار

eclipsed

### 3. butane $CH_3CH_2\ CH_2CH_3$




❖ انتبه لموقع مجموعتي ($-CH_3$) خلال الرسم.

❖ نلاحظ أنه يوجد لدينا أربع أشكال (new man).

| المجموعات الكبيرة أبعد ما يمكن عن بعضها البعض | Stability ↑ ⇒ energy↓ ⇒ Heat of combustion ↓ | المجموعات الكبيرة أقرب ما يمكن من بعضها البعض |
|---|---|---|

*Example:*

$$
\begin{array}{ccccc}
 & Br & & Cl & \\
 & | & & | & \\
H- & C & - & C & -H \\
 & | & & | & \\
 & H & & H &
\end{array}
$$

1-Bromo-2-chloro ethane

most stable (less energy)

least stable (more energy)

*Example:*

**The least stable conformation of butane is:**

**التشكل الأقل استقرارا للبيوتان هو:**

a) b) c) d) e)

**Solution:**

فرع (b) هو أقل إستقارا لأن مجموعتي $CH_3$ أقرب ما يمكن من بعضهم البعض

**<u>The correct answer is (b)</u>**

***Example:***

**The most stable conformation of 1.2-Dibromoethane is:**

a) b) c) d) e)

***Solution:***

*الجواب الصحيح ( )، لأن المجموعات الكبيرة "Bulky groups" وهي في هذه الحالـة تكـون ( Br)، تكون ابعد ما يمكن عن بعضها البعض*

<u>**The correct answer is (e)**</u>

## <u>كيفية المقارنة بين أشكال (new man)</u>

1)ننظر إلى نقاط الإتصال، فإذا اختلفت نقاط الإتصال تكون العلاقة بين المركبين هي
Constitutional isomers

<u>**Example:**</u>

(I) (II)

Constitutional (structural)

* نلاحظ إتصال الذرة الأمامية بالشكل (I) بمجمـــوعتي ($-CH_3$.) بينمـــا بالشـــكل (II) متصلة بمجموعة واحدة فقط.

2)إذا تشابهت نقاط الإتصال، ننظر إلى الدوران حول الرابطة الأحادية ، فإذا اختلفوا من حيث الدوران حول الرابطة الأحادية ، تكون العلاقة:

Conformational

**Example:**

CH₃ H CH₃ 60° H H H H

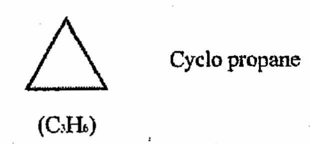
CH₃ H H H H CH₃

Conformational

## 8/2 الألكانات الحلقية (Cycloy Alkane)

**General formula (الصيغـــة العامـــة)** $= C_nH_{2n}$

***Example***




## Naming of Cyclo Alkane تسمية الألكانات الحلقية

❖ تكون نفس تسمية الألكانات بزيادة اسم **cyclo** قبل اسم السلسلة الرئيسية

| a) Mono substituted cyclo alkane |
|---|

وجود تفرع واحد فقط على الحلقة

❖ نقوم بالترقيم من هذا التفرع بأي اتجاه كان.

***Example:***

1-methyl cyclo pentane
OR
methyl cyclo pentane

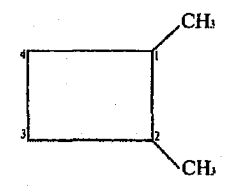
★ وكما ورد سابقاً نستطيع عدم كتابة الرقم (1) بالتسمية.

| b) Di substituted cyclo alkane |
|---|

وجود تفرعين على الحلقة

❖ نرقم من التفرع صاحب الأعلى أولوية باتخاذ إتجاه الترقيم المناسب "الأقل مجموع".

1-Bromo-3-methyl cyclo hexane




1,2-dimethyl cyclo butane

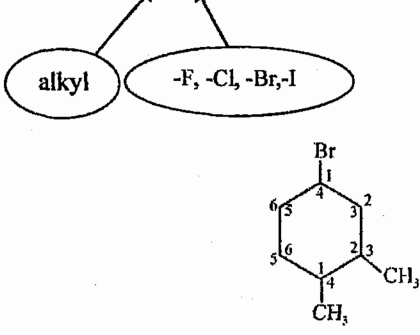
1-ethyl-3-iso propyl cyclo pentane

❖ (ethyl) لها اولوية أعلى من (iso propyl) بالاعتماد على الترتيب الهجائي للحروف.

### c) Tri substituted cyclo alkanes

وجود ثلاث مجموعات على الحلقة

في حـــال وجود أكثر من مجموعتين على الحلقة من نوع ( R ,X ) نقوم بالترقيم حسب الأقل مجموع وليس الأولوية




1-Bromo-3,4-di methyl cyclo hexane (خاطئ)

(1+3+4=8)

4-Bromo-1,2-di methyl cyclo hexane (صحيح)

(4+1+2=7 ← أقل مجموع )

***Example:***

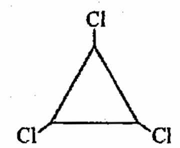
3-chloro-1-ethy-1-methyl cyclo pentane

***Example:***

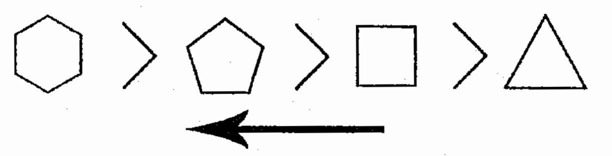
Draw the structured formula for ارسم الصيغة البنائية للمركبات التالية

a) 1,3-di methyl cyclo hexane

b) 1,2,3-tri chloro cyclo propane




## Stability of Cyclo Alkane استقرار الألكانات الحلقية



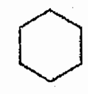
Stability ↑ ⇒ energy↓

(Heat of combustion ↓)

⇒ Angle Strain ↓ الضغط الزاوي

⇒ most stable cyclo alkane = cyclo hexane

"اكثر الألكانات الحلقية استقرار"



⇒ least stable cyclo alkane = cyclo propane

"أقل الألكانات الحلقية استقرار"



***Example:***

**Which isomer of $C_5H_{10}$ would you expect to have the smallest heat of combustion?**

أحد متصاوغات $C_5H_{10}$ الذي يمتلك أقل حرارة إحتراق وهو:

a) Cyclopentane

b) Methylcyclobutane

c) ethylcyclopropane

d) cis-1,2-Dimethylcyclopropane

***Solution:***

**The correct answer is (a).**

***Example:***

The cycloalkane with lowest angle strain is:

الألكان الحلقي الذي يمتلك أقل ضغط زاوي

a) b) c) e)

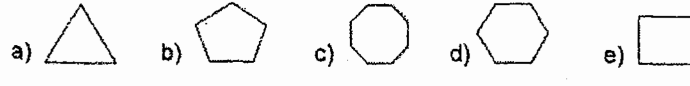
***Solution:***

**<u>The correct answer is (b)</u>**

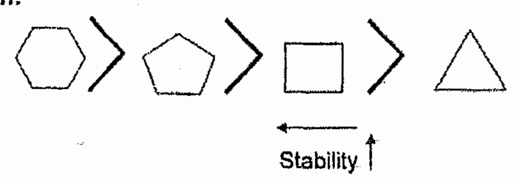
***Example:***

**Which cyclolkane has the largest heat of combustion per $CH_2$ group?**

أي من الألكانات الحلقية يمتلك أكبر حرارة إحتراق لكل مجموعة من ($CH_2$)؟



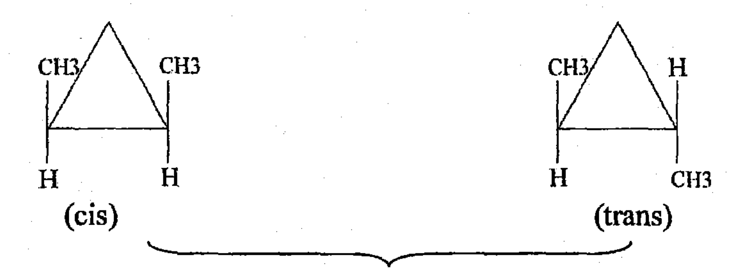

***Solution:***




Energy or heat of compustion ↓

**<u>The correct answer is (a)</u>**

## Cis-trans Isomerism in Cyclo alkanes




العلاقة بينهما هي:

Diasteriomers or Configurational or "cis-trans isomers"

❖ للتحويل من مركب إلى آخر "من cis إلى trans" يجب كسر الرابطة ثم تدويرها وربطها من جديد "كسر – لف – تركيب".

❖ وأي مركبين يكون الاختلاف بينهما على هذا النحو تكون العلاقة بينهما (Diasteriomers).

**Diasteriomers:** Have different physical properties like "Boiling point, melting point, solubility ….etc"

**الـ Diasteriomers:** تمتلك صفات فيزيائية مختلفة عن بعضها البعض مثل "درجة الغليان، درجة الإنصهار، الذائبية،... الخ"

❖ إمكانية حدوث الـ (trans, cis) فقط في حالة:

1) Cyclo alkanes
2) alkenes

❖ ولحدوث الـ (cis, trans) يجب توفر شرطين أساسين

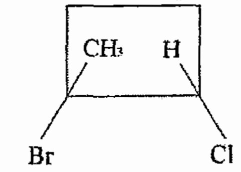
1) أن لا تمتلك ذرة الكربون مجموعتين متشابهتين:

CH3 H

H H

لا يصلح (cis or trans)

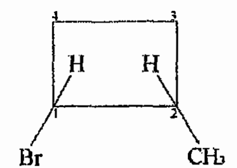
2) أن يكون هنالك على ذرتي الكربون مجموعة مشتركة:




لا يصلح لعمل (cis,trans)

لكن يستطيع علم شيء آخر نطلق عليه اسم (E,Z) وسوف ندرسه لاحقاً.

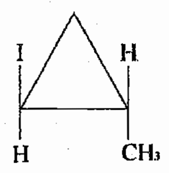
❖ إذا كان هنالك توضيح للاتجاه خلال الرسم فيجب تحديد (cis or trans) قبل كتابة الإسم.




(cis) 1-Bromo-2-methyl cyclo butane

CH3 2 H
1 3
Cl CH3
5 4

(trans) 1-Chloro-1,3-di methyl cyclo pentane

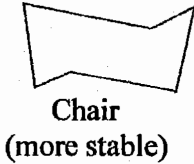



(trans) 1-Iodo-2-methyl cyclo propane

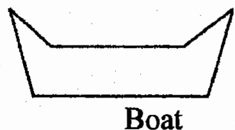
## Cyclo Hexane

❖ أكثر الألكانات الحلقية دراسة واهتمام هو cyclo hexane لإستقراره العالي وتنوع أشكاله.

❖ يوجد شكلين شائعين لـــ Cyclo hexane وهما



Chair
(more stable)



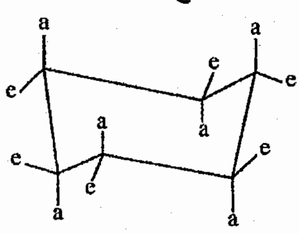
Boat
(less stabble)

Conformers

مــهــم

❖ والعلاقة بين هذين الشكلين هي conformational لأن التحويل بينهما ناتج عن دوران حول الرابطة الأحادية.

❖ سوف تكون دراستنا بشكل موسع عن الـــ Chair.




a = axial (عامودي)

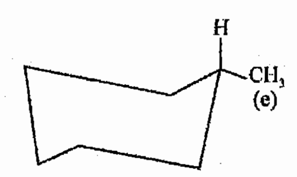
e = equatorial (محوري)

❖ من خلال هذه الرسمة نلاحظ عدم وجود (e) داخل الحلقة.

## Mono substituted cyclo hexane وجود مجموعة واحدة فقط على الحلقة

❖ عند وجود مجموعة واحدة فقط على الحلقة فإننا نضعها في موقع (e) " الوضع الأكثر استقراراً "

***Example:***
1-methyl cyclo hexane




## Di Substituted Cyclo Hexane وجود مجموعتين على الحلقة

❖ ليكون المركب cis يجب على المجوعتين المتصلتين بالحلقة أن تكون ( up, up) OR (down, down).

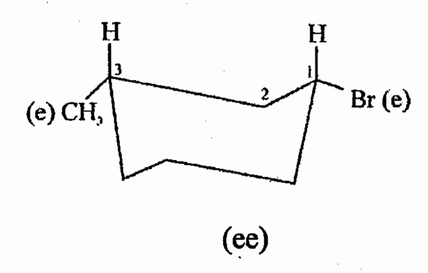
❖ ليكون المركب trans ⇐ (down, up) OR (up, down)

| Position | Cis | Trans |
|---|---|---|
| 1,2 | (ae) or (ea) | (aa) or (ee) |
| 1,3 | (aa) or (ee) | (ae) or (ea) |
| 1,4 | (ae) or (ea) | (aa) or (ee) |

1) إذا كان الاختيار بين (aa) أو (ee) فإننا نختار (ee).

***Example:***

(cis) 1-Bromo-3-methyl cyclo hexane




(ee)

---

❖ **<u>ملاحظة هامة:</u>**

طلابـــي الأعـــزاء إذا طلـــب بالســـؤال رســـم Cyclo hexane فيجـــب رســـم (chair conformation) مباشرة بلا تردد.

---

2) إذا كان الاختيار (ae) فإننا نضع المجموعة الكبيرة (Bulky group) في موقع (e) والصغيرة في موقع (a).



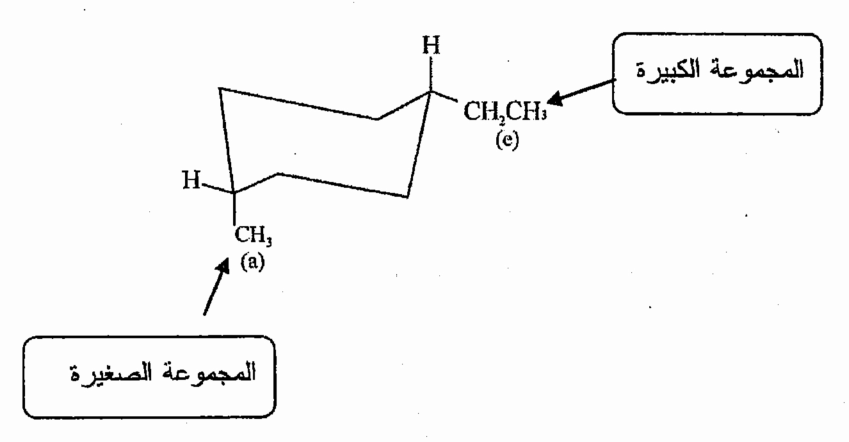

$-C(CH_3)_3 > -C_6H_5 > -CH(CH_3)-CH_3 > -CH_2CH_2CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH_3 > -I > -Br > -Cl > -F$

←

الحجم يزداد

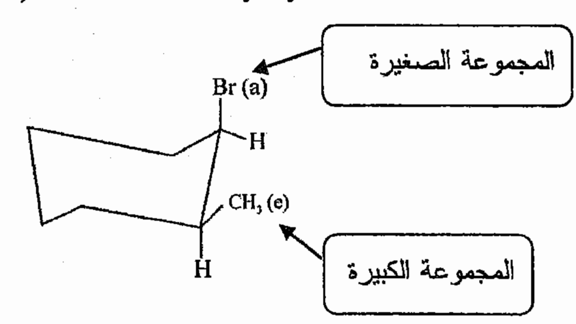
***Example:***

(cis) 1-ethyl-4-methyl cyclo hexane




***Example:***

(cis) 1-Bromo-2-methyl cyclo hexane




***Example:***

Cis-1,3-Dibromocyclohexane is represented by structure (s):

Br Br    Br Br    Br Br

a    b    c

a) a    b) b    c) c    d) b and c

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a)</u>**

***Example:***

**What structure represents the most stable conformation of cis-1,3-dimethylcyclohexane?**

CH3 H a) H H CH3 CH3 b) CH3 CH3 H H c) H CH3 CH3 H H CH3

***Solution:***

<u>**The correct answer is (b)**</u>

***Example:***

Themost stable conformation of trans-l-tert-butyl-3-methylcyclohexane is the one in which:

a) the tert-butyl group is axial and methyl is equatorial.
b) the methyl group is axial and tert-butyl group is equatorial.
c) both groups are axial.
d) both groups are equatorial.
e) the molecule is in the half chair conformation.

***Solution:***

<u>**The correct answer is (b)**</u>

***Example:***

Which conformation represents the most stable conformation of cis-l-tert-butyl-4-methylcyclohexane?

a b c d

a) a b) b c) c d) d e) a and c are equally stable.

***Solution:***

**The correct answer is (d)**

## <u>كيفية المقارنة بين الالكانات الحلقية (Cyclo Alkanes)</u>

1) نقارن حسب نقاط الاتصال، إذا اختلفت

Constitutional isomers ⇐
"Structural isomers"

***Example:***

1,3 1,2

Constitutional

2) إذا تشابهت نقاط الاتصال ننظر إلى (cis, trans) فإذا اختلفوا في ذلك

Diasteriomers ⇐
"configurational"

***Example:***

H, $CH_3$, Br, 1, 2, 3, H — H, Br, 1, H, 3, $CH_3$, 2

1,3 trans — 1,3 cis

Diasteriomers

3) "خاص بالـ chair" إذا تشابهوا من حيث نقاط الاتصال و (cis, trans) ننظر إلى (ae) فإذا اختلفوا في ذلك ⇐ conformers.

***Example:***

H, 1, $CH_3$, $CH_3$, 4, 3, 2, H — $CH_3$, 1, H, H, 3, 4, 2, $CH_3$

1,4 trans e e — 1,4 trans a a

Conformers

***Example:***

$CH_3$ (a), 3, H, 2, H, 1, Br (e) — H, 3, $CH_3$ (e), Br (a), 1, H, 2

1,3 trans a e — 1,3 trans e a

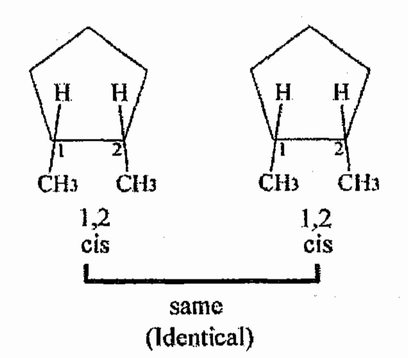
Conformers

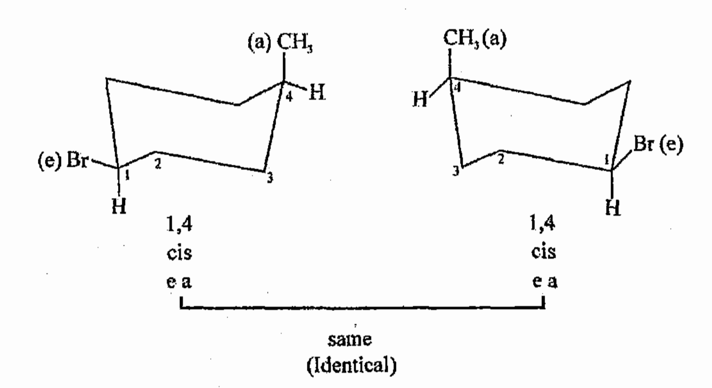
في الوحدة الخامسة سيكون هنالك وضع آخر

4. " مبدئياً " إذا تشابهوا في كل شيء ⇐ Same "Identical"

نفس المركب

***Example:***


H
H
H
H
1
2
1
2
CH3
CH3
CH3
CH3
1,2
cis
1,2
cis
same
(Identical)

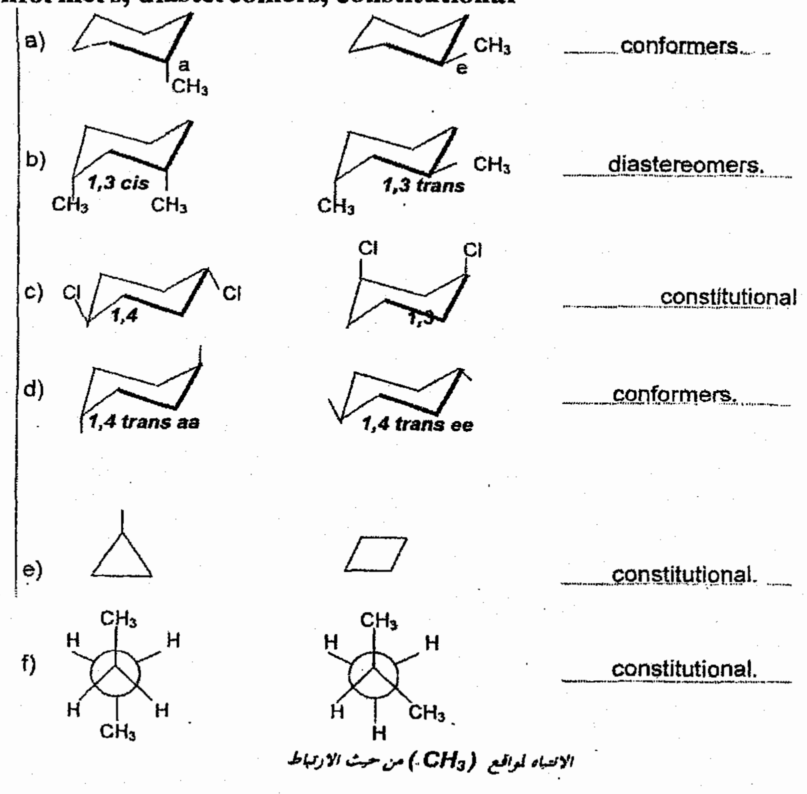

(a) CH3
H
4
(e) Br
1
2
3
H
CH3 (a)
H
4
Br (e)
3
2
1
H
1,4
cis
e a
1,4
cis
e a
same
(Identical)

***Example:***

**Describe each of the following pairs as conformers, diastereomers or constitutional isomers:**

**صف العلاقة بين هذه المركبات بأحد العلاقات التالية :**

**conformers, diastereomers, constitutional**



***Example:***

Classify each of the following pairs as structural isomers "Constitutional isomers" configurational "Diasteriomers" isomers, conformational isomers or representing the same structure:

a) $CH_3$ (a), Cl (e) and Cl (a), $CH_3$ (e) ........conformational.....

b) Br, H, H, Br — 1,2 trans and Br, H, Br, H — 1,2 cis — configurational "diasterioners".

c) H, $CH_3$, $CH_3$, H — 1,4 and $CH_3$, H, $CH_3$, H — 1,3 — constitutional "structural".

d) (a) Br, H, Br (a), H — 1,3 cis aa and H, (e) Br, H, Br (e) — 1,3 cis ee — ........conformational.

b) $CH_3$ (a), H, $CH_3$, H (e) — 1,2 cis ae and (a) $CH_3$, $CH_3$, H, (e) H — 1,2 cis ae — same "Identical".

## 2/9 تفاعلات الألكانات (Reactions of Alkanes)

تفاعلات الألكانات محدودة نوعاً ما لأن فاعيلة الألكانات منخفضة لإحتوائها على روابـــط أحادية فقط (6-bonds).

**1. Combustion reactions "oxidation reactions"**
**"تفاعلات التأكسد" تفاعلات الاحتراق**

❖ إن تفاعل أي مركب عضوي يحتوي على (C, H) فقط مع الأكسجين "تفاعــل إحتراق" ينتج عنه $(CO_2 + H_2O)$

***Example:***

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

❖ بشكل عام في الكيمياء العضوية

**1) التأكسد [O] Oxidation**

هو زيادة عدد ذرات الأكسجين (O) أو نقصان عدد ذرات الهيـــدروجين (H).

**2) الإختزال [R] Reduction**

هو نقصان عدد ذرات الأكسجين (O) أو زيادة عدد ذرات الهيـــدروجين (H).

$$CH_3OH \underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} HCH(=O) \underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} H-C(=O)-OH \underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} CO_2$$

***Example:***
In which compound is carbon more oxidized, formaldehyde ($CH_2O$) or formic acid ($HCO_2H$)?

في أي مركب يكون الكربون أكثر تأكسداً، بالفورمالدهايد($CH_2O$) أو حمض الفورميك ($HCO_2H$)؟

***Solution:***

In formic acid ($HCO_2H$)

لامتلاكه عدد أكبر من ذرات الأكسجين

***Example:***

$HC(=O)H$ more oxidized than $CH_3OH$

لأنها تحتوي على عدد أقل من ذرات الهيدروجين

## 2. (Halogenation of Alkanes) هلجنة الألكانات

***Example:***

$$R\text{–}H + X_2 \xrightarrow[\text{or heat } (\Delta)]{\text{light } (h\nu)} R\text{–}X + HX$$

***Example:***

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + HCl$$

3. عند عمل هلجنة للألكانات فإنه يمكن لذرة الهالوجين ان تستحل مكـــان أي ذرة هيدروجين بالألكان.

***Example:***

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$$

يوجد ناتجين فقط

***Example:***

How many organic products can be obtained from the mono chlorination of 2-methyl butane?

كم عدد النواتج العضوية التي تستطيع الحصـــول عليهـــا مـــن عمـــل كلـــورة احاديـــة لـ 2-methyl butane ؟

مهم

$$CH_3CH(CH_3)-CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} ClCH_2CH(CH_3)-CH_2CH_3 +$$

$$CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_2CH_3 + CH_3CH(CH_3)CH(Cl)CH_3 + CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Cl$$

Four Products

نلاحظ وجود أربع نواتج مختلفة

❖ لذلك عند عمل هلجنة للألكانات يجب اختيار ألكان متماثل بحيث يعطــي نــاتج واحد فقط للهلجنة (Synthetically useful).

***Example:***

Cyclopentane $\xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$ Chlorocyclopentane (only)

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-Cl \quad \text{only}$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2-Cl \quad \text{only}$$

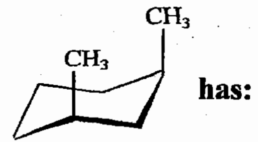
**what is the number of monochlorinated products obtained upon the reaction of this compund**

with $Cl_2$ / light

a. 5 b. 6 c. 7 d. 8 e.4

**<u>The correct answer is (a)</u>**

## 2/10 أسئلــة عامــة على الوحــدة

**The conformation** 

**has:**

a) torsional, steric and angle strain
b) torsional and steric strain
c) torsional and angle strain
d) angle strain only
e) steric strain only

**The correct answer is (c).**

❖ الـــ Cyclohexane لا يحتوي على angle strain إطلاقاً.

**Torisional strain**: هو التنافر بين إلكترونات الروابط ويكون عادة موجـــود فـــي جميـــع الألكانات الحلقية.

**Stericstrain**: هو التنافر بين المجموعة الكبيرة ( أي مجموعة عدا (H) مثل ($-CH_3$ , -Cl, -Br , $-CH_2CH_3$))

**Which cycloalkane has the most ring strain?**

من في هذه الإلكانات الحلقية يمتلك 'لى ضغط زاوي؟

a) Cyclopropan
b) Cyclobutane
c) Cyclopentane
d) Cyclohexane
e) Cycloheptane

**The correct answer is (a)**

**Which of the following represent a pair of constitutional isomers?**

**من في هذه الأزواج يمثل متصاوغات بنائية؟**

a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ and $CH_3CH(CH_3)CH_3$

b) $CH_3CH = CH_2$ and $CH_2 = CHCH_3$

c) $(Br)(H)C = C(Br)(H)$ and $(H)(Br)C = C(Br)(H)$

b) [chair cyclohexane] and [boat cyclohexane]

***Solution:***

الحل الصحيح هو (a) أما باقي الفروع فهي تمثل

| | | |
|---|---|---|
| b | ➡ | I dentical " same". |
| c | ➡ | Diasteriomers. |
| d | ➡ | Conformational. |

**<u>The correct answer is (a)</u>**

Complete each of the following drawings to represent the indicated structures:

قم برسم المركبات المطلوبة.

b) The pentane ( $C_5H_{12}$ ) that has the lowest boiling point among the isomeric pentanes:

بنتان يمتلك أقل درجة غليان من متصاوغات البنتان

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_3$$

لأنه أكثر تفرع

Which is the most stable conformation of cyclohexane?

ما هو الشكل الأكثر إستقرار للهكسان الحلقي؟

a) Chair    b) Twist    c) Boat    d) One-half chair

**The correct answer is (a)**

**draw a compound with the formula of $C_3H_8O$, which has the lowest boiling point**

**أرسم المركب الذي يمتلك الصيغة $C_3H_8O$ الذي يمتلك أقل درجة غليان**

$CH_3-O-CH_2CH_3$

**The number of structural (constitutional) isomers of $C_3H_6Br_2$ is ?**

**عدد المتصاوغات البنائية للمركب $C_3H_6Br_2$ هو :**

a. 7    b. 6    c. 5    d. 4    e.3

**The correct answer is (d)**

**يوجد (4) متصاوفات بنائية (constitutional isomers) لهذا المركب وهي كالتالي:**

a. $CH_3CH(Br)-CH_2Br$

b. $CH_2(Br)-CH_2-CH_2Br$

d. $CH_3CH_2CHBr_2$

e. $CH_3-CBr_2-CH_3$

**ملاحظة هامة:**

**قد يعترض بعض الطلاب مشكلة التمييز بين المركبات المتشابهه (Identical) والمتصاوغات البنائية (constitutional isomers) وللتغلب على هذه المشكلة نقوم بتسمية المركبات التي قمنا برسمها، والمركبات التي تتشابه اسمانها تكون متشابهه والمختلفة من حيث الاسماء تكون متصاوغات بنائية (constitutional isomers).**

**The most stable conformation of 1,2-Dibromoethane is:**

a. b.

c. d.

**<u>The correct answer is (a)</u>**

**Which of the following alkanes would have the highest boiling point?**

(a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

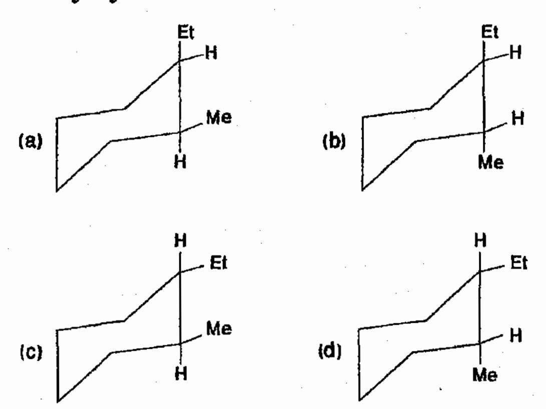
(b) $CH_3-C(CH_3)_2-CH(CH_3)_2$

(c) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

(d) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

**<u>The correct answer is (a)</u>**

**The most stable conformational isomer of *trans*-1-ethyl-2-methylcyclohexane is:**




**<u>The correct answer is (c)</u>**

# الوحـدة الثالثـة
# Chapter Three

# الألكينـات والألكاينـات
# Alkenes & Alkynes

## 1/3 الألكينات (Alkenes)

**General formula (الصيغـــة العامـــة)** $= C_nH_{2n}$

**Functional group (المجموعة الوظيفية)** = $>C=C<$

***Example:***

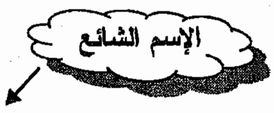
$CH_2=CHCH_3$ = Propene
$(C_3H_6)$

## 2/3 الألكاينات (Alkynes)

**General formula (الصيغـــة العامـــة)** $= C_nH_{(2n-2)}$

**Functional group (المجموعة الوظيفية)** = $-C\equiv C-$

***Example:***




$HC\equiv CH$ = ethyne (acytelene)
$(C_2H_2)$

❖ تقع كل من الألكينات والألكاينات ضـــمن الهيـــدروكربونات غيـــر المشـــبعة (Unsaturated hydrocarbons) وهي التي تحتوي على روابـــط ثنائي($C=C$) أو ثلاثيـــــة $-C\equiv C-$ .

## 3/3 تصنيف الهيدروكربونات غير المشبعة

## Classification of unsaturated hydrocarbons

| 1. accumulated system النظام التجميعي |
|---|

وهي مركبات عضوية تكون فيها الروابط الثنائية متتابعة بدون فواصل.

$$C{=}C{=}C$$

***Example:***

$$CH_3CH{=}C{=}CH$$

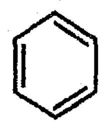
| 2. Conjugated System النظام المترافق |
|---|

هي مركبات عضوية تمتلك فيه فاصل بين الروابط الثنائية أو الثلاثية بحيث
لا يزيد عن رابطة أحادية واحدة فقط

$$C{=}C{-}C{=}C$$

$$C{=}C{-}C{\equiv}C$$

***Example:***



$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ $\qquad$ $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2{-}CH_3$

## 3. Isolated System النظام المعزول

هي مركبات عضوية تمتلك فاصل بين الروابط الثنائية أو الثلاثية يزيد عن رابطة أحادية واحدة.

$$C{=}C{-}C{-}C{=}C$$

$$C{=}C{-}C{-}C{\equiv}C$$

***Example:***



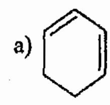
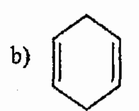
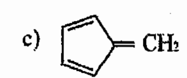
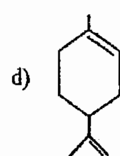
$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

***Example:***

Which of the following compounds have conjugated multiple bonds?

من في هذه المركبات يمتلك نظام روابط متعددة مترافق؟

***Solution:***

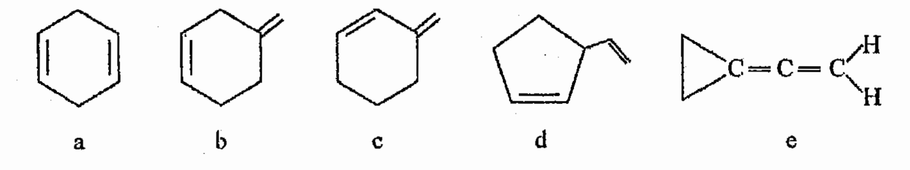
a)  b)  c)  d) 



<u>الجواب الصحيح هو فرع (c)</u>

***Example:***

**the alkene that contains a conjugated double bond is:**




***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

## 4/3 تسمية الألكينات (Naming of Alkenes)

نقوم بتسمية الألكينات كما هو الحال في تسمية الألكانات مع استبدال ane بـــ ene. مع تحديد موقع "رقم" الرابطة الثنائية.

***Example:***

$$\overset{1}{CH_2}{=}\overset{2}{C}(CH_3){-}\overset{3}{CH}(Br){-}\overset{4}{CH_3}$$

3-bromo-2-methyl-1-butene

***Example:***

$$\overset{6}{CH_3}\overset{5}{CH}(Br){-}\overset{4}{CH}{=}\overset{3}{C}(CH_3){-}\overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_2}Cl$$

5-bromo-1-chloro-3-methyl-3-hexane

❖ نلاحظ أن (C═C) تمتلك نفس الرقم من الجهتين لـــذلك نعتمـــد علـــى المجموعة التي تليها بأولوية الترقيم وهي (X).

***Example:***

4-bromo-3,6-di methyl-3-heptene.

❖ في حال وجود مجموعتين أو ثلاث من $(C=C)$ فإننـــا نضـــع di أو tri على التوالي قبل (ene).

***Example:***

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{\overset{I}{\overset{|}{C}}}-\underset{3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-\underset{4}{CH}=\underset{5}{CH}-\underset{6}{CH_3}$$

2-Iodo-3-methyl-1,4-hexadiene

***Example:***

3-iso propyl-6-methyl-1,3,5-nona triene.

***Example:***

$$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$$

تقوم بفك الأقواس قبل التسمية

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH_2}$$

2-methyl-1,3-butadien

## 5/3 تسمية الألكينات الحلقية (Naming of Cyclo Alkenes)

❖ في حال وجود (C=C) داخل الحلقة فإننا نقوم بـالترقيم بالاعتماد على الأولوية بالترقيم بحيث تكون أرقام ذرات الكربون المكونة لـ(C=C) داخل الحلقة متتالية من حيث الترقيم وباختيار الاتجاه المناسب "**الأقل مجموع**".

***Example:***

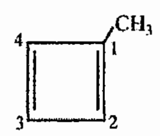
4-methyl-1-cyclo hexene
OR 4-methyl cyclo hexene

❖ إذا كانت إحدى الذرات المكونة لـ(C=C) تمتلك تفرع فإننا نبدأ الترقيم منها بغض النظر عن الترقيم الأقل مجموع.

***Example:***

1,5-dimethyl-1-cyclo pentene

4-bromo-1,2-dimethyl-1-cyclo hexene




1-methyl-1,3-cyclobutadiene

❖ يمكن للحلقة أن تعامل كتفرع وتكون الأولوية لها من حيث الترقيم نفس أولويـــة مجموعة الألكيل (R ——).

***Example:***

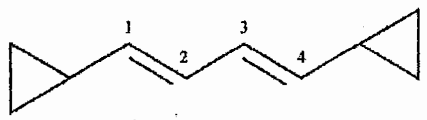
CH3 Br

CH2CH — CH ═ CH

4 3 2 1

1-bromo-3-methyl-4-cyclo pentyl-1-butene

***Example:***




1,4-dicyclo propyl-1,3-butadiene

***Example:***

Write structural formulas for the following?

اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية؟

a) 2,4-dimethyl-2-pentene.
b) 1,2-dichloro cyclo butene.
c) 2-chloro-1,3-butadiene.

***Solution:***

a) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2$ (numbered 1, 2, 3, 4, 5)

b) Cyclobutene ring with Cl at C-1 and Cl at C-2 (ring numbered 1, 2, 3, 4; double bond between C-1 and C-2)

c) $CH_2=\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$ (numbered 1, 2, 3, 4)

وكما نتذكر سابقاً بأن:

| | | |
|---|---|---|
| $CH_2=CH-$ | = | Vinyl |
| $CH_2=CH-CH_2$ | = | allyl |

***Example:***

$CH_2=CH-Cl$ = Vinyl chloride (common name)
1-chloro-1-ethene (IUPAC)

$CH_2=CH-CH_2Br$ = Allyl bromide (common name)
3-bromo-1-propene (IUPAC)

***Example:***

**The IUPAC name of**

a. 1,2-dimethcyclohexene
b. 2,3-dimethycyclohexene
c. 1,2-dimethycyclohexene
d. 2-6-dimethycyclohexene
e. 1,6- dimethycyclohexene

***Solution:***

**The correct answer is (e).**

## 6/3 تسمية الألكاينات (Naming of Alkynes)

نفس طريقة تسمية الألكينات لكن بدل (ene) نضع (yne).

***Example:***

$$CH_3C{\equiv}C{-}\underset{|}{\overset{Br}{CH}}{-}CH_2CH_3$$

(numbering: 1 2 3 4 5 6)

4-Bromo-2-hexyne

$$\overset{Cl}{CH_2}{-}CH_2C{\equiv}C{-}CH_2\overset{Br}{CH_2}$$

(numbering: 6 5 4 3 2 1)

1-Bromo-6-chloro-3-hexyne

في حال وجود (C═C) and (C≡C) بنفس السلسلة، دائماً الأولوية بالترقيم ـــ لـ (C═C) إلا في حال كانت(C≡C) أقرب لطرف السلسلة من (C═C).

***Example:***

$$CH_3C{\equiv}C{-}\overset{Br}{CH}{-}\overset{CH_3}{CH}{-}CH{=}CH_2$$

(numbering: 7 6 5 4 3 2 1)

4-Bromo-3-methyl-1-heptene-5-yne

***Example:***

$$CH{\equiv}C{-}\overset{I}{CH}{-}CH_2\overset{CH_2CH_3}{CH}{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

(numbering: 1 2 3 4 5 6 7 8)

5-ethyl-3-Iodo-6-octene-1-yne

***Example:***

The correct IUPACE name for

$$H_3C-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-C\equiv C-CH_3$$

a) 3- Methy-4-hexyne　　b) 4-Methy-2-hexyne

c) 2-Ethyl-3-pentyne　　d) 3-Ethyl-2-pentyne

e) 3-Methy-2-hexyne

***Solution:***

**The correct answer is (b).**

***Example:***

Write the structural formula for:

a) Vinyl cyclo pentane
b) Allyl cyclo propane

***Solution:***

a) cyclopentane ring with $CH=CH_2$

b) cyclopropane ring with $CH_2-CH=CH_2$

## Cis-trans isomerism in alkenes

كما ذكرنا سابقاً كل من الـ (cis, trans) في حالة الألكانات الحلقيـة (cycloalkanes) والآن سوف نقوم بدراستها في حالة الألكينات (alkenes)

$$\underset{\text{cis}}{\overset{H\quad\quad H}{\underset{CH_3\quad\quad Cl}{C=C}}}\qquad\qquad \underset{\text{trans}}{\overset{H\quad\quad Cl}{\underset{CH_3\quad\quad H}{C=C}}}$$

Diasteriomers
«configurational»

***Example:***

Which of the following compounds can exist as cis-trans isomers?

من في هذه المركبات نستطيع ايجاده على شكل cis-trans؟

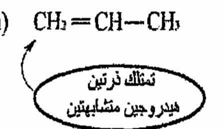
a) Propene　　　　b) 3-hexene

c) 2-methyl-2-butene　　　　d) 2-hexene

***Solution:***

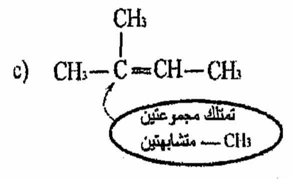
بالاعتماد على الشروط التي ذكرناها سابقاً لحدوث cis-trans.

a) $CH_2{=}CH{-}CH_3$　　　　لا يستطيع عمل trans or cis




b) $CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_2CH_3$　　　　يستطيع عمل trans or cis

c) $CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$　　　　لا يستطيع عمل trans or cis




d) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$　　　　يستطيع عمل trans or cis

***Example:***

**which of the following compounds shows cis-trans isomerism?**

1: $H_3C{-}C(CH_3){=}C(H){-}CH_3$

2: $Cl{-}C(CH_3){=}C(Cl){-}Br$

3: 1,1,3-trimethylcyclopentane ($CH_3$, $CH_3$, $CH_3$ on cyclopentane ring)

4: 1,2-dimethylcyclopentane ($CH_3$, $CH_3$ on cyclopentane ring)

a. 1 and 4 only.　　b. 1 and 2 only.　　c. 2 and 3 only.

d. 2 and 4 only.　　e. 3 and 4 only.

***Solution:***

**<u>The correct answer is: (d)</u>**

***Example:***

Which can exist as cis-trans isomers.

a) 1-Pentene  b) 2-Hexene  c) Cyclopentene  d) 2-methyl-2-butens

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b)</u>**

***Example:***

Cis/trans isomerism is possible only in the case of:

a) $CH_2$=$CBr_2$  b) $CH_2$=CHBr  c) BrCH=CHBr

d) $Br_2C$=CHBr  e) $Br_2C$=CBr

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

***Example:***

**Which can exist as <u>cis-trans</u> isomers:**

**من في هذه المتصاوغات يمكن أن يوجد على شكل متصاوغات (cis-trants)**

a. 1-Pentene  b. 2-Hexene

c. Cyclopentene  d. 2-Methyl-2-butens

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

***Example:***

**Which of following compounds shows cis-trans isomerism?**

**من في هذه المركبات يستطيع عمل متصاوغات (cis-trant)؟**

$H_3C-C(CH_3)=C(H)-CH_3$ (I)

$Cl-C(CH_3)=C(Cl)-Br$ (II)

1-$CH_3$-3,3-di-$CH_3$ cyclopentane (III)

1,2-di-$CH_3$ cyclopentane (IV)

a) I and IV only  b) I and II only  c) II and III only

d) II and IV only  e) III and IV only

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d)</u>**

***Example:***

**Which of the following does not show cis-trans isomerism?**

a. 1,2-dimethylcyclopentane
b. 2-methyl-2-butene
c. 2-butene
d. 2,3-dichloro-2-pentene
e. 1-chloro2-ethylcyclopropane.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b)</u>**

❖ إذا ما تم تحديد الإتجاه في شكل الألكين فيجب كتابــة (trans or cis) قبــل اســم الألكين.

***Example:***

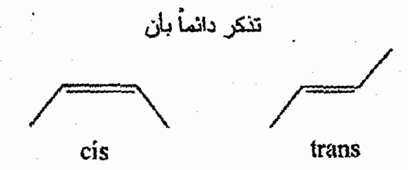
H—C(3)=C(2)—CH$_3$(1); C(3)—CH(4)(Br)—CH$_3$(5); C(2)—H

(trans) 4-Bromo-2-Pentene

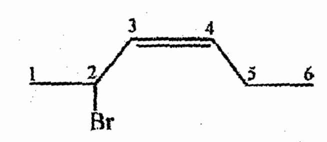
H—C(2)=C(3)—CH(4)(CH$_3$)—CH$_3$(5); C(2)—CH$_3$(1); C(3)—CH$_3$

(cis) 3,4-di methyl-2-pentene

تذكر دائماً بأن

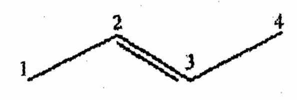



***Example:***




(cis) 2-Bromo-3-hexene

***Example:***




(trans) 2-butene

## 3/7 تفاعلات الألكينات (Reactions of Alkenes)

يوجد نوعين رئيسيين لتفاعلات الألكينات:

1. تفاعل الإضافة (addition reaction).
2. تفاعل الكسر بالتأكسد (oxidation cleavage reaction).

### 1. Addition reactions تفاعلات الإضافة

❖ معظم هذه التفاعلات سوف نركز على إتجاه الإضافة فيها، ويكون على شكلين:

a) Syn addition

وهو اضافة على نفس الجهة

$$>C=C< \;+\; A-B \longrightarrow -\overset{|}{\underset{A}{C}}-\overset{|}{\underset{B}{C}}-$$

b) Anti addition

وهو الإضافة على جهات متعاكسة

$$>C=C< \;+\; A-B \longrightarrow -\overset{|}{\underset{A}{C}}-\overset{B}{\underset{|}{C}}-$$

ويوجد عدة أنواع لتفاعلات الإضافة سنذكرها على التوالي

### 1. Addition of Halogens إضافة الهالوجينات

$$>C=C< \;+\; X-X \xrightarrow[\text{or } CH_2Cl_2]{CCl_4} -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{|}{C}}-$$

solvents مذيبات

(anti addition)

❖ نركز على الإتجاه فقط إذا كان للإتجاه أهمية (cis or trans) وبالأخص في حالة الألكانات الحلقية (Cycloalkanes).

***Example:***

$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} CH_3\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}$ (الإتجاه غير مهم)

Cyclobutene $+ Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$ trans-1,2-dibromocyclobutane (الإتجاه مهم)

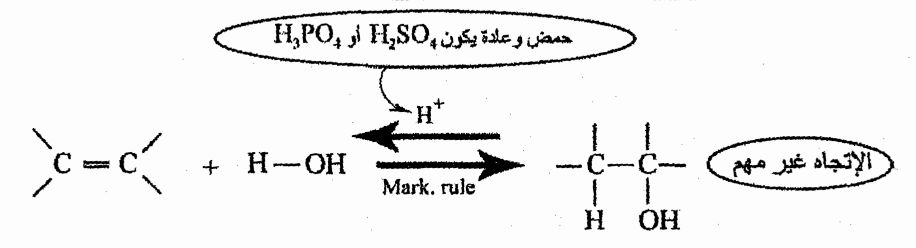
trans

Cyclohexene $\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ chair form, Br (e), Br (e) (الإتجاه مهم)

trans (e e) ← انتبه

❖ في هذه الحالة الأصح هو رسم الناتج على شكل (chair)

## 2. Addition of water (hydration) إضافة الماء (التميؤ)




❖ تكون الإضافة في هذا التفاعل بالاعتماد على قاعدة ماركوفينكوف (Mark. Rule)، والتي تتضمن أن يذهب الهيدروجين لذرة الكربون التي تمتلك أكبر عدد من ذرات الهيدروجين والمجموعة الأخرى للذرة التي تمتلك أقل عدد من ذرات الهيدروجين.

***Example:***

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3$$

(H — OH)

$$\text{1-methylcyclopentene} + H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \text{1-methylcyclopentanol (}CH_3\text{, }OH\text{)}$$

(H — OH)

$$\text{methylenecyclobutane (}=CH_2\text{)} + H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \text{1-methylcyclobutanol (}CH_3\text{, }OH\text{)}$$

(H — OH)

$$CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$$

(H — OH)

***Example:***

**What is the chief product of the acid-catalyzed hydration of 2-methyl-2-butene?**

a. $CH_3-CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

b. $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)CH_3$

c. $CH_3-C(CH_3)(OH)CH_2CH_3$

d. $HOCH_2-CH(CH_3)-CH_2CH_3$

***Solution:***

**The correct answer is (c).**

***Example:***

**What is the best choice of the reagent(s) of perform the following transformation?**

$$CH_3CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{?} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

a) $H_2O$ / $H_2SO_4$ / $\Delta$

b) HCl then $H_2O$

c) $BH_3$ then $H_2O_2$/ $OH^-$

d) $KMnO_4$/H+

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a).</u>**

## 3. Addition of acids:

$$>C=C< \; + \; H-A \xrightarrow[\text{rule}]{\text{Mark}} -\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{A}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

(الإتجاه غير مهم)

***Example:***

$$CH_3CH{=}CH_2 + H{-}Br \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3$$

$$\text{1-ethylcyclopentene} + HCl \longrightarrow \text{1-chloro-1-ethylcyclopentane}$$

(ring substituents: $CH_2CH_3$; product: $CH_2CH_3$, Cl)

$$CH_3CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 + H{-}OSO_3H\ (H_2SO_4) \longrightarrow CH_3CH_2{-}\overset{\displaystyle OSO_3H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

يجب الانتباه لهذين التفاعلين:

بوجود ماء

$$>C=C< \xrightarrow[\text{heat}]{H_2SO_{4(aq)}} -\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

بدون ماء

$$>C=C< \xrightarrow[\text{cold}]{H_2SO_4} -\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

*Example:*

$$\text{cyclopentene} \xrightarrow[\text{Cold}]{H_2SO_4} \text{cyclopentyl-}OSO_3H$$

$$\text{cyclopentene} \xrightarrow[\text{heat}]{H_2SO_{4(aq)}} \text{cyclopentyl-}OH$$

*Example:*

$$\text{1-methylcyclohexene (}CH_3\text{)} + H{-}I \longrightarrow \text{1-iodo-1-methylcyclohexane (}CH_3\text{, I)}$$

*Example:*

**Treating 1-methylcyclohexene with HCl would yield primarily which of these?**

a) $CH_3$, $Cl$    b) $CH_3$, $Cl$    c) $CH_3$, $Cl$    d) $Cl$, $CH_2$    e) $CH_2Cl$

*Solution:*

**<u>The correct answer is (c)</u>**

***Example:***

**Treating 1-methylcyclohexene with HCl would yield primarily which of those?**

**مفاعلة (1-methylcyclohexene) مع (HCl) سيؤدي إلـى إنتـاج أي مـن هـذه المركبات بشكل أساسي؟**

$CH_3$ / Cl (a.) — $CH_3$ / Cl (b.) — $CH_3$ / Cl (c.) — $CH_2Cl$ (d.)

a. b. c. d.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c).</u>**

## <u>Electrophile ($E^+$) المحب للالكترونات 8/3</u>

أيون موجب (+ve) أو جزئ متعادل بحيث لا يمتلك أزواج منفـردة مـن الإلكترونـات (lone pair of $e^-$'s) ويتفاعل مع الجزيئات الغنية بالأكترونات.

***Example:***

$H^+$, $Br^+$, $Cl^+$, $NO_2^+$, $SO_3$, …..etc

**ميكانيكية تفاعل الإضافة الألكتروفيلي للألكينات**
**Mechanism of electrophilic addition to alkenes**

سوف أركز على تفاعلات إضافة (H –X) للألكينات وتفسير قاعدة ماركوفينكوف.

❖ Stability of carbocation إستقرار أيون الكربون الموجب

$$R'-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C^+}} > R'-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^+}} > H-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^+}} > H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^+}}$$

$3^o$ $2^o$ $1^o$ methyl

⟵ Stability ↑

R= rich of $e^-$'s "غنية بالالكترونات"

❖ كلما زاد عدد مجموعات الألكيل (R) المتصـــلة بـــذرة الكربـــون الموجبـــة ازداد استقرار أيون الكربون الموجب (carbocation)

$\Rightarrow$ No. of (R)↑$\Rightarrow$ stability of carbocation↑

**Addition of (H – X) to alkenes:**

$$>C=C< \; + \; H-X \xrightarrow[\text{rule}]{\text{Mark}} -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-$$

(H → الكربون أكثر H ؛ X → الكربون أقل H)

أكثر H

أقل H

***Example:***

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3$$

**Mechanism**

$$\underset{\text{acid}}{H-Br} \longrightarrow \underset{(E^+)}{H^+} + Br^-$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow$$

(a) / (b)

(b): $CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ (1° carbocation) **less stable**

لا يتكون هذا الناتج

(a): $CH_3\overset{+}{C}HCH_3$ (2° carbocation) **most stable**

$+ Br^-$

$$\longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3$$




قاعدة ماركو فينكوف تعتمد على إستقرار أيون الكربون الموجب

⇒ Mark's rule depends on the stability of carbocation.

❖ إذا طلب بالسؤال بيان الوسيط (Intermediate) للتفاعل يجب أن نكتـــب التفاعـــل على خطوتين:

***Example:***

$$\text{(1-methylcyclopentene, } CH_3\text{)} + H{-}Br \longrightarrow$$

***Solution:***

$$\text{1-methylcyclopentene} + H^+ \longrightarrow \text{1-methylcyclopentyl cation } (3°) + Br^- \longrightarrow \text{1-bromo-1-methylcyclopentane}$$

***Example:***

$$CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + HI \longrightarrow$$

***Solution:***

$$CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2\ (3°) + I^- \longrightarrow CH_3CH_2C(I)(CH_3)_2$$

***Example:***

Classify each of the following carbocation as primary (1°), secondary (2°) or tertiary (3°)?

صنف كل من أيونات الكربون الموجبة التالية إلى أولي، ثانوي أو ثالثي؟

a) $CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$ b) $(CH_3)_2CH\overset{+}{C}H_2$ c) 1-methylcyclopentyl cation ($CH_3$ on the $C^+$ of a cyclopentane ring)

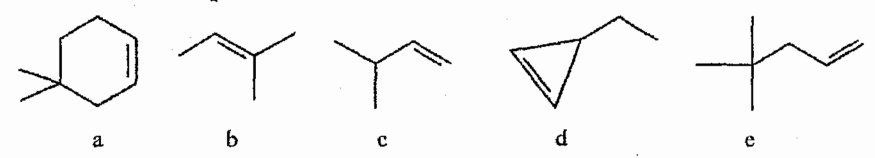
***Solution:***

ننظر لعدد ذرات الكربون المتصلة بذرة الكربون الموجبة

a) 2° b) 1° c) 3°

***Example:***

**Which of the following alkenes give the most stable carbocation intermediate upon reaction of alkene with $H_2SO_4$**




***Solution:*** **<u>The correct answer is (b)</u>**

**لأنه عند تفاعل هذا المركب مع الالكتروفيل ($H^+$) يتكون ايون كربون موجب ثلاثي ( 3° carbocation) حسب بالتفاعل التالي:**

+ $H^+$ ⟶

3° carbocation
"most stable"
"الأكثر استقرارا"

***Example:***

**Markovnikov addition of HCl to propene involves:**

**إضافة HCl للبروبين حسب قاعدة ماركوفينكوف تتضمن:**

a. Initial attack by a chloride ion. b. Initial attack by a chlorine atom.

c. Isomerization of 1-chloropropane. d. Formation of a propyl cation.

e. Formation of an isopropyl cation.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (e).</u>**

***Example:***

one of the followings is the most stable carbocation:

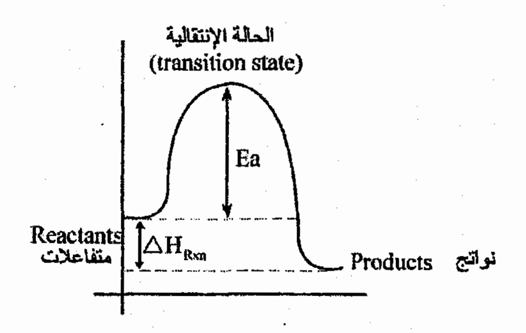
a. $(CH_3)_3C—CH_2^+$ b. $CH_3^+$

c. $(CH_3)_3C^+$ d. $CH_3—CH^+—CH_2CH_3$

***Solution:*** **<u>The correct answer is (c).</u>**

## رسوم لتمثيل طاقة التفاعل (Reaction Energy Diagram)

سوف أقوم بتوضيح بعض الرسومات وعلى الطلاب الأعزاء التركيز على هذه الرسومات



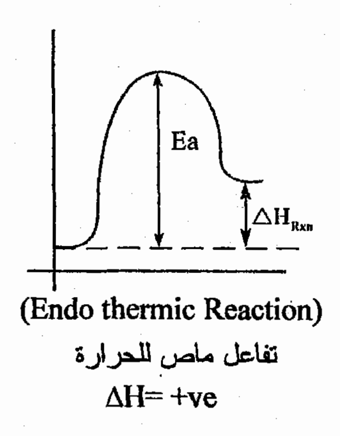

(Exo thermic Reaction)

تفاعل طارد للحرارة

$\Delta H = -ve$

Ea = activation energy طاقة التنشيط

$\Delta H_{Rxn}$ = Enthalpy for this reaction طاقة التفاعل




(Endo thermic Reaction)

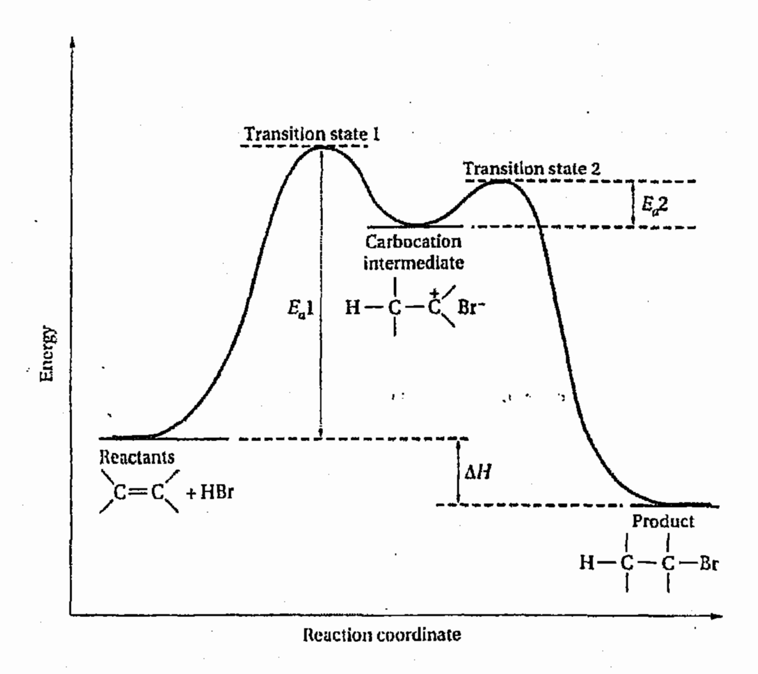
تفاعل ماص للحرارة

$\Delta H = +ve$

- Ea ↑ ⇒ Rate "speed" of the reaction↓ سرعة التفاعل

هذه الرسمة لبيان تفاعل الاضافة الالكتروفيلي للألكينات

$$>C=C< \quad + \quad H-Br \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|\atop H}{C}}-\overset{|}{\underset{|\atop Br}{C}}-$$

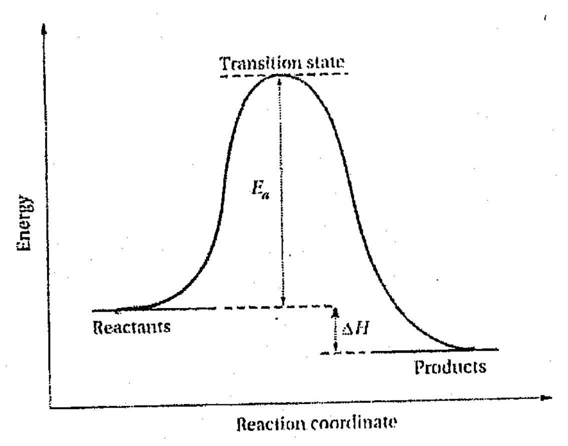



❖ نلاحظ حدوث هذا التفاعل في خطوتين بحيث كانت الخطوة الاولى هي البطيئة بسبب امتلاكها لأكبر طاقة تنشيط ($E_{a1}$) وبذلك تكون الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة والتي بدورها تحدد سرعة التفاعل ككل ( Rate Determining Step)، ونلاحظ أيضاً بأن التفاعل طارد للحرارة (exothermic reaction).

***Example:***

Sketch a reaction energy diagram for a one-step reaction that is very slow and slightly exothermic

قم برسم لتمثيل طاقة تفاعل يحدث بخطوة واحدة ويكون بطيء جداً وطارد للحرارة بشكل قليل.

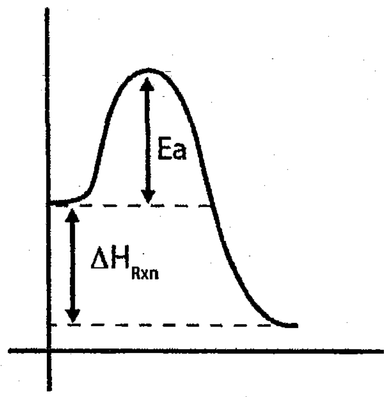



❖ نجعل Ea كبيرة، وطاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات بفارق بسيط.

***Example:***

Draw a reaction energy diagram for a one-step reaction that is very fast and very exothermic?

قم برسم لتمثيل طاقة تفاعل يحدث بخطوة واحدة ويكون سريع جداً وطارد للحـــرارة بشكل كبير؟



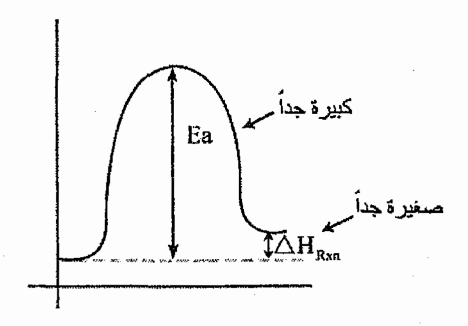
سريع جداً (very fast) ⇐ Ea (صغيرة جداً)

طارد للحرارة بشكل كبير (very exo thermic) ⇐ ΔH ( كبيرة جداً)

***Example:***

Draw a reaction energy diagram for a one-step reaction that is very slow and slightly endothermic?

قم برسم لتمثيل طاقة تفاعل يحدث بخطوة واحدة ويكون بطيئ جداً وماص للحرارة بشكل قليل؟




بطئ جداً (very slow) ⇐ Ea (كبيرة جداً)

ماص للحرارة بشكل قليل (slightly endothermic) ⇐ طاقة النواتج أعلى من طاقة المتفاعلات بفارق بسيط.

## 4) Hydro boration of alkenes:

أقل H

$$>C=C< \; + \overset{-\delta}{H}-\overset{+\delta}{B}< \xrightarrow[\text{rule}]{\text{anti mark}} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{B}{\overset{|}{C}}-$$

أكثر H

عكس قاعدة ماركوفنكوف

(Syn addition)

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{B}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{H_2O_2/O\bar{H}} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

ملخص التفاعل

أقل H — H — OH — أكثر H

$$>C=C< \xrightarrow[2)\ H_2O_2, O\bar{H}]{1)\ BH_3} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

anti Mark. rule

(Syn addition)

***Example:***

H — OH

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2, O\bar{H}]{1)\ BH_3} CH_3CH_2CH_2OH$$

الإتجاه غير مهم

cyclopentene $\xrightarrow[2)\ H_2O_2, O\bar{H}]{1)\ BH_3}$ cyclopentanol (OH)

الإتجاه غير مهم

1-methylcyclopentene (CH$_3$) $\xrightarrow[2)\ H_2O_2, O\bar{H}]{1)\ BH_3}$ (OH H / H CH$_3$)

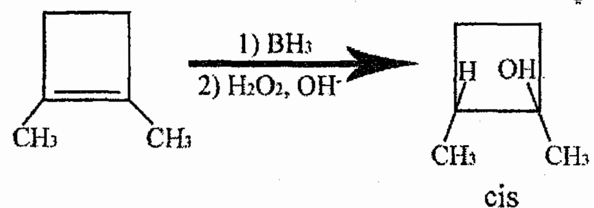
trans

الإتجاه مهم

❖ ليس بالضرورة كل cis = syn وكل trans = anti

(لأن (H) و (OH) المضافتين غير متشابهتين)

❖ مثلاُ في التفاعل السابق قمنا بإضافة OH,H بنفس الجهة وكان الناتج trans.




*) يكـــون الإتجاه مهم

إذا كانت إحدى ذرات الكربون الكونة لـ (C=C) أو كليهما تمتلك تفرع

إذا طلب منا بالسؤال كتابة الـ intermediate نقوم بالتالي:

***Example:***

$$3CH_3CH{=}CH_2 + BH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_3B$$

$$(CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow{H_2O_2/\bar{O}H} 3CH_3CH_2CH_2OH$$

***Example:***

$$3\ \square + BH_3 \longrightarrow (\square)_3B$$

$$(\square)_3B \xrightarrow{H_2O_2/\bar{O}H} \square\text{—}OH$$

## 5) Addition of Hydrogen

$$>C=C< + H-H \xrightarrow[\text{catalyst}]{\text{محفز}} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-$$

Syn addition

Catalysis = Ni, Pt, Pd/c
(المحفزات)

في هذا التفاعل يكون الإتجاه مهم فقط إذا كانت(C ═ C) داخل حلقة وكل منهما تمتلك تفرع.

***Example:***

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2CH_3$$ الإتجاه غير مهم

1-methylcyclopentene $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ methylcyclopentane ($CH_3$) — الإتجاه غير مهم

1,2-dimethylcyclopentene ($CH_3$, $CH_3$) $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ H H, $CH_3$ $CH_3$ Cis — الإتجاه مهم

1-methyl-2-ethylcyclobutene ($CH_3$, $CH_2CH_3$) $\xrightarrow[Ni]{H_2}$ H H, $CH_3$ $CH_2CH_3$ Cis — الإتجاه مهم

## 6) Addition to conjugated systems الإضافة لأنظمة مترافقة

### a. Electrophilic additions to conjugated diens

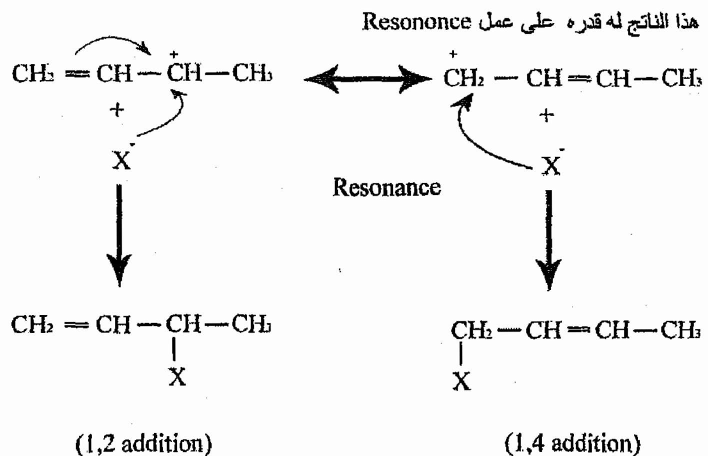
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + H-X \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 + CH_3-CH=CH-\underset{X}{\underset{|}{CH_2}}$$

Mechanism ميكانيكية التفاعل

$$H-X \longrightarrow \underset{(E^+)}{H^+} + X^-$$

مـهـم

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_2=CH-\overset{+}{C}H-CH_3$$




***Example:***

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 + CH_3-CH=CH-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2=CH-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} + \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-CH=CH-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

## The Diels – Alder reaction

$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH_2 \longrightarrow$ cyclohexene

2,3-dimethylbutadiene + acrolein ($CH_2=CH-CHO$) $\xrightarrow{30°C}$ 3,4-dimethylcyclohex-3-ene-1-carbaldehyde

butadiene + $(NC)_2C=C(CN)_2$ $\xrightarrow{0°C}$ cyclohex-4-ene-1,1,2,2-tetracarbonitrile

***Example:***

How could a diels – Alder reaction be used to synthesize the following compound?

كيف تستطيع تحضير هذا المركب بطريقة Diels – Alder؟

(cyclohex-3-enyl)–$C(=O)-CH_3$

***Solution:***

butadiene + $CH_2=CH-C(OH)-CH_3$

***Example:***

Complete the following reactions:

a) furan + $CH_2=CH-CN \longrightarrow$

b) $CH_2=CH-CH=CH_2 + NC-C\equiv C-CN \longrightarrow$

***Solution:***

a) furan + $CH_2=CH-CN$ ⟶ 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carbonitrile (CN, O bridge)

b) butadiene + $NC-C\equiv C-CN$ ⟶ cyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (CN, CN)

## 7) Oxidation of alkenes أكسدة الألكينات

### a. Oxidation with Permanganate ($MnO_4^-$)

$$3\ \rangle C=C\langle + 2\,KMnO_4 + 4\,H_2O \longrightarrow 3\ -\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}- + 2\,MnO_2 + 2\,KOH$$

(Purple) بنفسجي — syn addition — (Brown-Black) بني-أسود

***Example:***

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} CH_3\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

(الإتجاه غير مهم)

$$\text{cyclopentene} \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \text{cis-1,2-cyclopentanediol}$$

الإتجاه مهم

cis

$$\text{cyclohexene} \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \text{cis-1,2-cyclohexanediol}$$

OH (a) H OH (e) H

الإتجاه مهم

cis

(a e) ← انتبه

❖ يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات (alkenes) والألكانات (alkanes)

***Example:***

Distinguish between 1-butene and butane?

***Solution:***

$$CH_3CH_2CH=CH_2 + \underset{(purple)}{KMnO_4} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} + \underset{(Brown\text{-}Black)}{MnO_2}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + \underset{(purple)}{KMnO_4} \xrightarrow{H_2O} \text{no Rxn}$$

## 2) Oxidation Cleavage Reactions تفاعلات الكسر بالتأكسد

وتتضمن هذه التفاعلات عمل كسر لـــ (C=C) مع أكسدة لهذه الرابطة

### 1. Ozonolysis of alkenes

$O_3$ = Ozone الأوزون

$$>C=C< \xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} >C=O + O=C<$$

***Example:***

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

$$CH_3CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[Zn/H_3O]{O_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

1,3-dimethylcyclopentene (CH₃ at C1 and C3; ring numbered 1–5)

$$\xrightarrow[Zn/H_3O]{O_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

(carbons numbered 1 2 3 4 5)

3-ethylcyclobutene ($CH_2CH_3$ at C2; ring numbered 1–4)

$$\xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} H\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

(carbons numbered 1 2 3 4)

$$CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

يعطي ناتجين متشابهين لذلك نكتب واحد منهم فقط

قد يعطى السؤال بشكل عكسي، بحيث يعطى الناتج وتطلب المادة المتفاعلة.

وفي هذا النوع من الاسئلة يوجد لدينا ثلاثة أنواع وهي:

1) إذا أعطى ناتجين مختلفين فإننا نقوم بالتوصيل فيما بينهم فقط.

***Example:***

$$A(C_6H_{12}) \xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$$

$$\Rightarrow \quad A = CH_3CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2CH_3$$

2) إذا أعطى ناتج واحد فقط يمتلك نصف عدد ذرات الكربون للمادة المتفاعلة ويمتلك ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$) واحدة فقط ⇐ يوجد ناتجين متشابهين نقوم بالتوصيل فيما بينهم، وتكون المادة المتفاعلة عبارة عن ألكين متماثل (Identical alkene)

***Example:***

$$A(C_6H_{12}) \xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} \underset{\text{only}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3}$$

***Solution:***

يوجد ناتجين متشابهين وهما

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

نقوم بالتوصيل بينهم.

$$A = CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_3$$

3) إذا أعطى ناتج واحد فقط يمتلك مجموعتين ( $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ ) ونفس عدد ذرات الكربون للمادة المتفاعلة ⇐ المادة المتفاعلة هي الكين حلقي (cyclo Alkenes).

نقوم بالترقيم بين المجموعتين ( $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ ) وعمل حلقة بالاعتماد على هذا الترقيم ثم وضع التفرعات والرابطة الثنائية ( C=C ).

***Example:***

$$A(C_7H_{12}) \xrightarrow[Zn/H_3O^+]{O_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H$$

(carbons numbered 1 2 3 4 5)

A = 1,3-dimethylcyclopentene (ring numbered 1–5; $CH_3$ on C1 and C3; double bond C1=C5)

❖ النقاط الثلاثة السابقة تشمل معظم الحالات لكن قد يرد بعض الأسئلة تشمل النقطتين (2,3) معاً

***Example:***

$$A(C_6H_8) \xrightarrow[Zn,H^+]{O_3} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

<u>الحل</u>

A = (1,4-cyclohexadiene)

***Example:***

**Which alkene would yield $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$ on ozonolysis and subsequent treatment with zink and acetic acid?**

a) $CH_3\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$ b) (1,2-dimethylcyclohexene, $CH_3$, $CH_3$) c) (cyclohexene) d) (cyclohexene) e) (1-methylcyclohexene, $CH_3$)

***Solution:***

<u>**The correct answer is (e)**</u>

## 3/9 تفاعلات الألكاينات (Reactions of Alkynes)

تكون تفاعلات الألكاينات مشابهة تقريباً لتفاعلات الألكينات مع اختلافات بسيطة.

وسوف ندرس هنا تفاعلات الإضافة فقط (Addition Reactions).

### 1. Halogenation of Alkynes هلجنة الألكاينات

$$R-C\equiv C-R' + X-X \xrightarrow[\text{or } CH_2Cl_2]{CCl_4} \underset{X}{\overset{R}{>}}C=C\underset{R'}{\overset{X}{<}}$$

الإتجاه هنا مهم دائماً

Solvents
مذيبات

anti addition

$$\underset{X}{\overset{R}{>}}C=C\underset{R'}{\overset{X}{<}} + X-X \xrightarrow[\text{or } CH_2Cl_2]{CCl_4} R-CX_2-CX_2-R'$$

هنا الإتجاه غير مهم دائماً

يجب الانتباه لعدد المولات المضافة والإتجاه في حال اضافة 1 مول فقط.

***Example:***

$$CH_3-C\equiv C-H + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{trans}}{\overset{CH_3\quad\quad Br}{\underset{Br\quad\quad H}{C=C}}}$$

الإتجاه مهم

$$CH_3-C\equiv C-H + 2Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3-CBr_2-CBr_2-H$$

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Cl_2} CH_3-CCl_2-CCl_2-CH_3$$

❖ إذا كانت المادة المتفاعلة على السهم فهذا يعني أن كمية المادة فائضة (Excess)، ولذلك يجب أن نكمل التفاعل لنهايته مهما تتطلب عدد مولات من المادة المتفاعلة.

***Example:***

$$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Br_2} CH_3-CBr_2-CBr_2-CH_2CH_3$$

## 2. Addition of HX to alkyne

أكثر H

$$R-C\equiv C-R' + H-X \xrightarrow{\text{Mark rule}} \underset{H}{\overset{R}{>}}C=C\underset{R'}{\overset{X}{<}}$$

أقل H

anti addition

$$\underset{H}{\overset{R}{>}}C=C\underset{R'}{\overset{X}{<}} + H-X \xrightarrow{\text{Mark rule}} R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{X}{C}}-R'$$

❖ يجب الانتباه لعدد المولات المضافة والاتجاه في حال إضافة 1 مول.

***Example:***

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + HBr \longrightarrow \underset{H}{\overset{CH_3}{>}}C=C\underset{CH_3}{\overset{Br}{<}}$$

trans

الإتجاه مهم

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-CH_2-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-CH_3$$

excess
زيادة

$$CH_3-C\equiv CH + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{C}=CH_2$$

الإتجاه غير مهم
لأنه لا يوجد cis, trans

***Example:***

**Addition of 2 mol of HCl to 1-butyne would yield:**

a) $CH_3CH_2CH_2CHCl_2$

b) $CH_3CH_2CCl_2CH_3$

c) $CH_3CH_2CHClCH_2Cl$

d) $CH_3CH_2CH \quad CHCl$

e) $CH_3CHClCHClCH_3$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

$$CH_3CH_2-C\equiv CH+2HCl\rightarrow CH_3CH_2-\underset{Cl}{\overset{Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

***Example:***

**Select the structure of the major product formed in the following reaction?**

(cyclopentyl)$-C\equiv CH$ + 2 HCl ⟶ ?

a) (cyclopentyl)$-CH=CHCl$

b) (cyclopentyl)$-CH_2CHCl_2$

c) (cyclopentyl)$-CCl_2CH_3$

d) (cyclopentyl)$-CHClCH_2Cl$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

## 3. Hydrogenation of alkyne هدرجة الألكاينات

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[\text{Catalyst}]{H_2} R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-R'$$

(alkyne) (alkane)

Catalysis = Pt, Ni, Pd/C

❖ هذا التفاعل يكمل للنهاية و لا يتوقف عند الألكين (alkene)

***Example:***

$$CH_3C\equiv CH \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2-CH_3$$

$$CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

تفاعل خاص

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[\text{Pd (lindlar's catalyst)}]{H_2} \underset{H}{\overset{R}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{H}{\overset{R'}{}}$$

syn addition

❖ ويتوقف التفاعل عند الألكين (alkene)

***Example:***

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[\text{Pd (lindlar's catalyst)}]{H_2} \underset{H}{\overset{CH_3}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{H}{\overset{CH_3}{}}$$

cis

الاتجاه مهم

$$CH_3CH_2C\equiv CH \xrightarrow[\text{Pd (lindlar's catalyst)}]{H_2} CH_3CH_2CH=CH_2$$

الاتجاه غير مهم

***Example:***

Which of the following is satisfactory method for the preparation of <u>cis</u>-2-pentene?

ما هي أفضل طريقة لتحضير (cis) 2-Pentene؟

a. $CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3 + (CH_3)_3COK/(CH_3)_3COH$

b. $CH_3C \equiv CCH_2CH_3 + H_2$ , Pt

c. $CH_3C \equiv CCH_2CH_3 + H_2$ , $Ni_2B$(P-2) ← Lindlar's catalyst

d. $CH_3C \equiv CCH_2CH_3$ + Li/liq. $NH_3$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c).</u>**

***Example:***

**Which of the following is satisfactory method for the preparation of cis-2-pentene?**

a. $CH_3\ CHBrCH_2\ CH_2\ CH_3 + (CH_3)_3\ COK/\ (CH_3)_3\ COH$

b. $CH_3\ C \equiv CCH_2\ CH_3 + H_2$ ,pt

c. $CH_3\ C \equiv CCH_2\ CH_3 + H_2$ Lind/ar's

d. $CH_3\ C \equiv CCH_2\ CH_3$ + Li/liq. $NH_3$.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

## 3. Hydration of alkynes تميؤ الألكاينات

$$-C\equiv C- \; + \; H-OH \xrightarrow[HgSO_4]{H^+} \left[ -\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{OH}{\overset{|}{C}}- \right] \longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

حمض قوي مثل $H_2SO_4$

Mark. rule

enol (unstable) غير مستقبل

(Ketone)

❖ جاء اسم enol من (alk<u>ene</u> + alcoh<u>ol</u>)

**<u>ملخص التفاعل:</u>**

نضيف ذرتين هيدروجين على ذرة الكربون التي تمتلك أكبر عدد من ذرات الهيدروجين و( $\overset{O}{\|}$ ) على ذرة الكربون التي تمتلك أقل عدد من ذرات الهيدروجين مع كسر الرابطة الثلاثية.

***Example:***

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[H_2O,\ H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

(Intermediate) الوسيط

$$CH_3C\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \; + \; CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2CH_3$$

❖ يصدر هنا ناتجين لأن كل من ذرتي الكربون المكونتين لـــ (C≡C) لا تمتلكان ذرات هيدروجين.

$$C_6H_5-C\equiv CH \xrightarrow[H_2O,\ H_2SO_4]{HgSO_4} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

## Acidity of Alkynes 10/3 حامضيــة الألكايــن

$$-C \equiv C-H > -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-H > -\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H$$

(SP – S) (SP2 – S) (SP3 – S)

← acidity ↑

$-C \equiv C-H$

هيدروجينية طرفية
terminal hydrogen
acidic = easy to remove
سهل إزالتها

حامضية

لإزالة ذرة الهيدروجين الطرفية (terminal hydrogen) بالألكاينات نحتاج إلى قاعــدة قوية جداً وهي (amide) ($NH_2^-$).

$$R-C\equiv CH + NH_2^- \longrightarrow R-C\equiv C:^- + NH_3$$

from $NaNH_2$ sodium amide — alkynide anion

***Example:***

$$CH_3-C\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3-C\equiv C:^- Na^+ + NH_3$$

***Example:***

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + NaNH_2 \longrightarrow \text{no Rxn}$$

بسبب عدم وجود ذرة هيدروجين طرفية (terminal hydrogen)

## 11/3 أسئلـــة عامـــة على الوحـــدة

**Give the major product(s) in each of the following reactions:**

a) $CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[\text{excess}]{HCl} CH_3-CCl_2-CH_3$

b) cyclopentene $\xrightarrow[2)\ Zn/H^+]{1)\ O_3}$ $HC(=O)-CH_2CH_2CH_2C(=O)-H$

**Complete each of the following equations by writing the structure of the major organic products (s). Indicate the *stereochemistry* where appropriate.**

أكمل التفاعلات التالية وأكتب صيغة الناتج الرئيسي وبين الإتجاه إذا لزم.

a. methylenecyclopentane ($=CH_2$) $\xrightarrow[H_2SO_4]{dilute}$ 1-methylcyclopentanol (OH, $CH_3$)

b. $CH_3CH_2C\equiv CCH_3$ + $H_2$ (excess) $\xrightarrow[\text{catalyst}]{\text{lindlar's}}$ $(CH_3CH_2)(H)C=C(CH_3)(H)$ (cis: $CH_3CH_2$ and $CH_3$ on the same side)

Cis-trans isomers are:

a) diastereomers. b) enantiomers. c) conformational isomers.

d) constitutional isomers. e) More than one of these

**The correct answer is (a)**

**Complete the following reactions:**

$$\text{methylenecyclopentane (=CH}_2\text{)} \xrightarrow[\text{2) Zn/AcOH}]{\text{1) } O_3} \text{cyclopentanone (=O)} + HCH\text{(=O)}$$

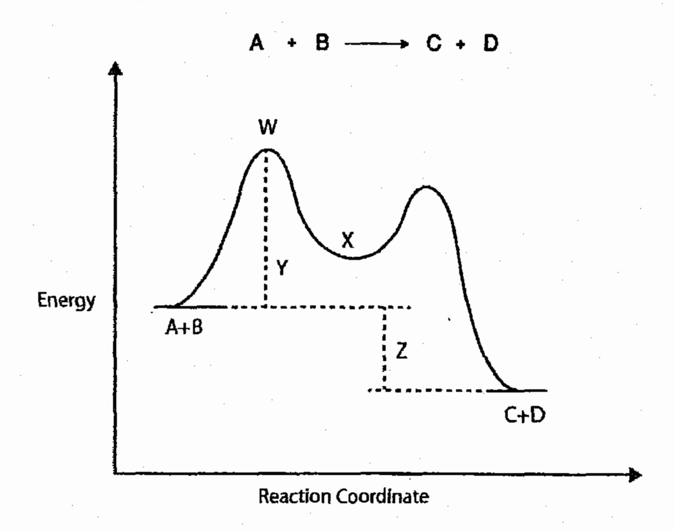
$$\text{methylenecyclopentane (=CH}_2\text{)} \xrightarrow{Br_2 / CCl_4} \text{1-bromo-1-(bromomethyl)cyclopentane } (CH_2Br,\ Br)$$

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{\text{HBr (excess)}} CH_3-CBr_2-CH_3$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH-C\equiv CH \xrightarrow[\text{Lindlar catalyst}]{H_2 / Pd} CH_3CH_2CH{=}CH-CH{=}CH_2$$

$$\text{cyclopentyl}-C\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2 / NH_3} \text{cyclopentyl}-C\equiv C\!:^{-} Na^{+}$$

**Examine the reaction energy diagram for the following reaction and answer the questions bellow.**




**W represents ....................... X represents .......................**

Answers:

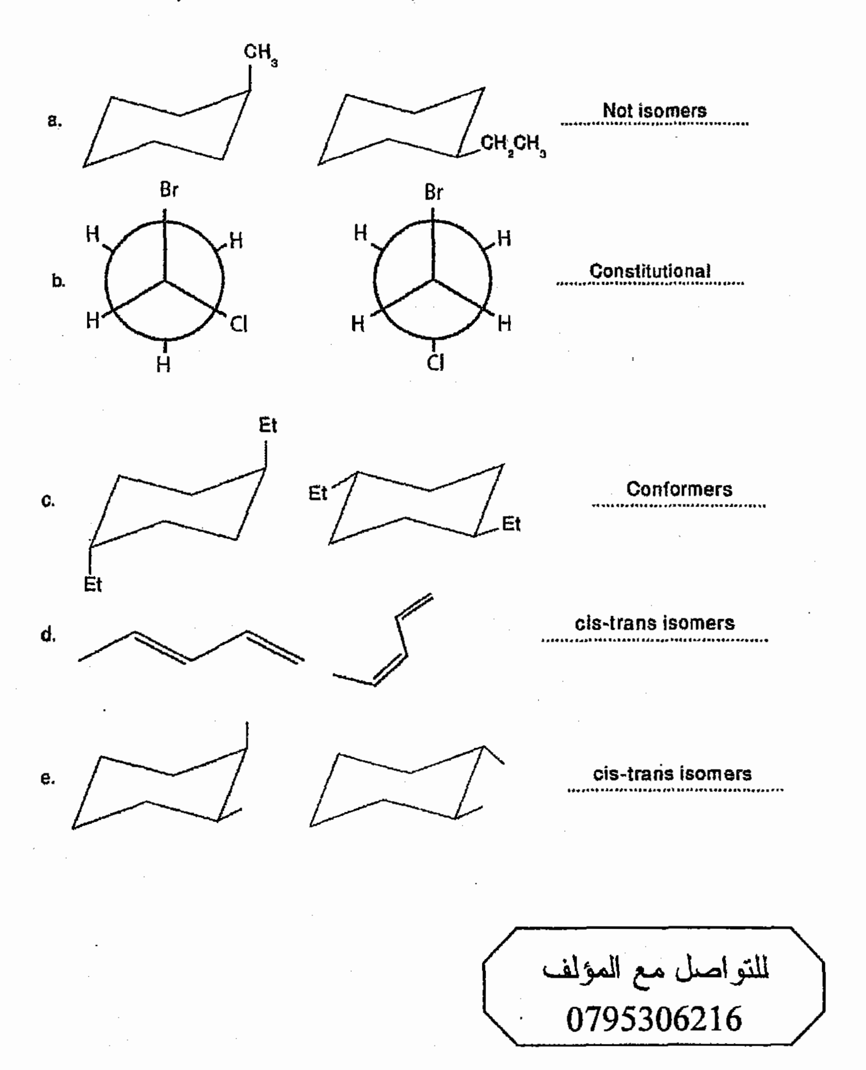
Transition state, intermediate

**Y represents .................. Z represents ........................**

Answers:

Activation energy, Δ H (Ethalpy)

**Classify the following pairs of structures as structural isomers, conformers, cis-trans isomers, or not isomers:**




للتواصل مع المؤلف
0795306216

# الوحدة الرابعة
# Chapter Four

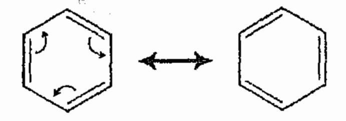
# المركبات الأروماتية
# Aromatic Compounds

❖ للمركبات الأروماتية (Aromatic) صفات خاصة ومتطلبات معينة، ويوجد العديـد من المركبات الأروماتية.

لكن سيكون تركيزنا في هذه المادة على حلقة البنزين (Benzene Ring).

## Benzene

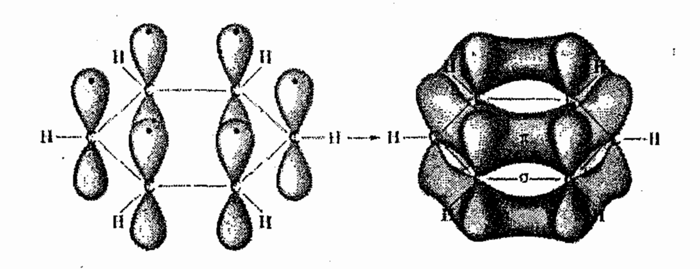
يمتلك البنزين شكلين من أشكال الطنين (two resonance structure) وهما:



❖ تهجين (Hybridization) كل ذرات الكربون الموجودة في حلقة البنزين هو $Sp_2$.

⇐ كل ذرة كربون تقوم بعمل شكل مثلث مسطح (trigonal planar).

وكل ذرة كربون تمتلك فلك (P) عامودي على هذا الشكل وهو ما يـؤدي إلـى عمل الطنين (resonance).



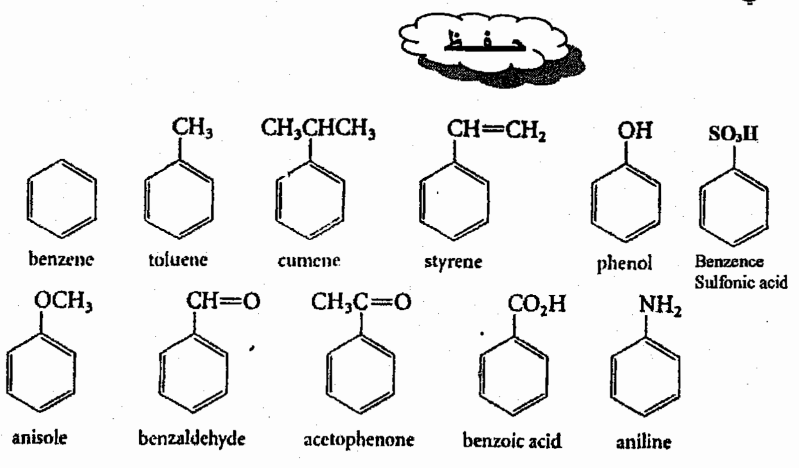
نستطيع تمثيل البنزين بشكل أبسط وهو

(Kekulè Structure)

## 1/4 تسميــة المركبــات الأروماتيــة
## Nomane Clature of Aromatic Compounds

❖ عند ارتباط حلقة البنزين بمجموعات معينة يطلق عليها اسم واحد فقط، وهي كالتالي:

حـفـظ




❖ ولتسمية تفرعات جديدة لم تمر معنا سابقاً

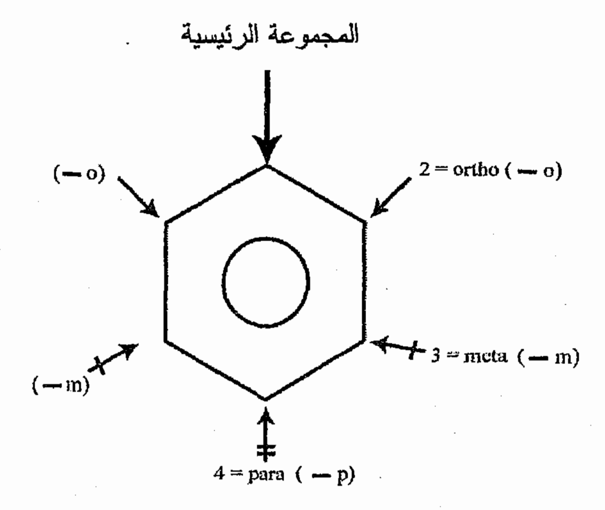
$-NO_2$ = Nitro

$-NH_2$ = Amino (في حال كونها تفرع)

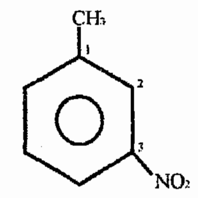
$-OH$ = Hydroxy (في حال كونها تفرع)

دائماً نرقم من المجموعة الرئيسية التي وجودها مع البنزين يعطي اسم معــين وأولويــة المجموعات لتكون رئيسية هي:

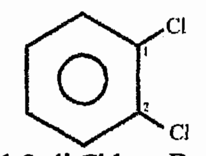
$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH > -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H > -OH > -NH_2 > -R$$



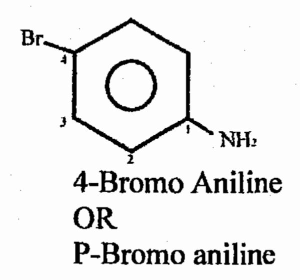

❖ في حال وجود مجموعتين فقط على حلقة البنزين نستطيع استبدال الأرقام بحروف للدلالة على الموقع.



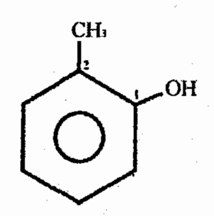

3-nitro toluene
OR
m-nitro toluene




1,2-di Chloro Benzene
OR
O-di Chloro Benzene.

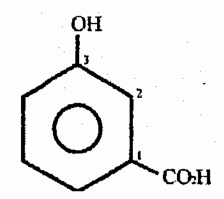



4-Bromo Aniline
OR
P-Bromo aniline



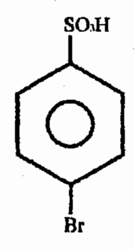

نلاحظ اعتماد $OH$– كمجموعة
رئيسية وليس $CH_3$– ، بالاعتماد
على الأولوية التي ذكرت سابقاً

2-methy Phenol
OR
O-methyl Phenol




نلاحظ اعتماد $CO_2H$– كمجموعة
رئيسية وليس $OH$– ، بالاعتماد
على الأولوية التي ذكرت سابقاً

3-hydroxy Benzoic acid
OR
m-hydroxy Benzoic acid.




P- Bromo Benzene Sulfonic acid.

m-nitro aniline.

m-amino Benzaldehyde.

2,4,6- tri nitro toluene (TNT).

❖ في حال وجود أكثر من مجموعة رئيسية من نفس النوع فإننا نعامل كل المجموعات على أنها تفرعات على حلقة البنزين.

***Example:***

1,2,4-tri methyl Benzene.

❖ يمكن للبنزين أن تعامل كتفرع.

ونتذكر هذه المجموعات التي ذكرت بالوحدة الأولى

$C_6H_5$ — = [benzene ring]— = Phynel ( — ph)

$C_6H_5CH_2$ — = [benzene ring]— $CH_2$ — = Benzynl

$$\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H(C_6H_5)-\overset{2}{C}H(Br)-\overset{1}{C}H_3$$

2-Bromo-3-phenyl Butane

[benzene ring]— $CH_2Cl$

Benzyl Chloride (Common name)
OR
1-Chloro-1-phenyl methane (IUPAC)

[benzene ring with Ph at positions 1, 3, 5]

1,3,5- tri phenyl Benzene.

0-Benzyl phenol.

Di Benzyl
OR
1,2-di phenyl ethane.

***Example:***
**Name the following compounds?**

a) b) c) $CH_2CH_3$

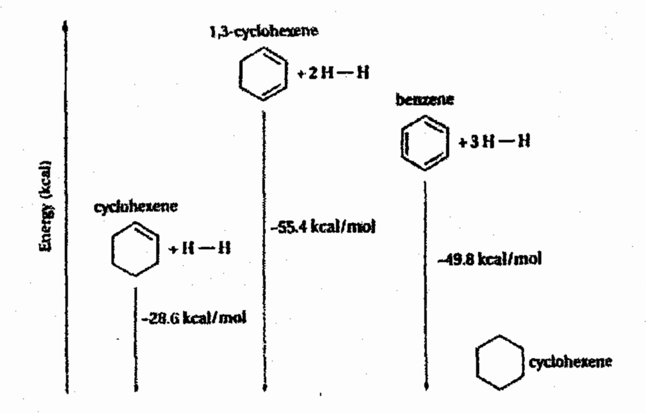
***Solution:***

a) 2,5-di Bromo toluene.

b) Hexa Flouro Benzene
(لم نكتب الأرقام لأن ذرة الفلور موجودة على كل ذرات الكربون داخل حلقة البنزين)

c) 1-ethyl-1-phenyl cyclo propane.

## The resonance energy of benzene طاقة الطنين للبنزين 2/4




نلاحظ من الرسمة أن البنزين أقل طاقة مما هو متوقع له "أكثر إستقرار" وهذا الإستقرار ناتج عن الطنين الذي تقوم به حلقة البنزين.

ونطلق على هذا الإنخفاض بالطاقة اسم:

1) طاقة الطنين (Resonance Energy)

أو

2) طاقة الاستقرار (Stabilization Energy)

❖ لذلك يعامل البنزين معاملة خاصة به وتفاعلات خاصة به ولا يعامل على أنه ألكين.

## 3/4 تفاعل الإستبدال الالكتروفيلي للمركبات الأروماتية
## Electrophilic aromatic substitution

❖ حلقة البنزين غنية بالاكترونات (rich of electrons) لإحتوائها على ثلاث روابط ثنائية ( 3C═C ) لذلك فإنها تتفاعل مع الإلكتروفيل ($E^+$) حسب التفاعل التالي:

Benzonium ion (stable)

حفظ

مستقر

$$\text{(arenium ion)} \longrightarrow C_6H_5E + H^+$$

- ❖ كل التفاعلات التي سوف ندرسها في هذه الوحدة ستكون على هذا النمط مع اختلاف شكل ($E^+$) في كل مرة.
- ❖ كل تفاعل سوف نأخذه سأشرح كيفية تكون الـــ ($E^+$) فقط.
- ❖ التفاعلات التالية مطالبين بحفظها.

**1) Chlorination of Benzene**

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl$$

كيفية تكون الـــ ($E^+$)

$$Cl-Cl + FeCl_3 \longrightarrow \underset{(E)^+}{Cl^+} + FeCl_4^-$$

**2) Bromination of Benzene**

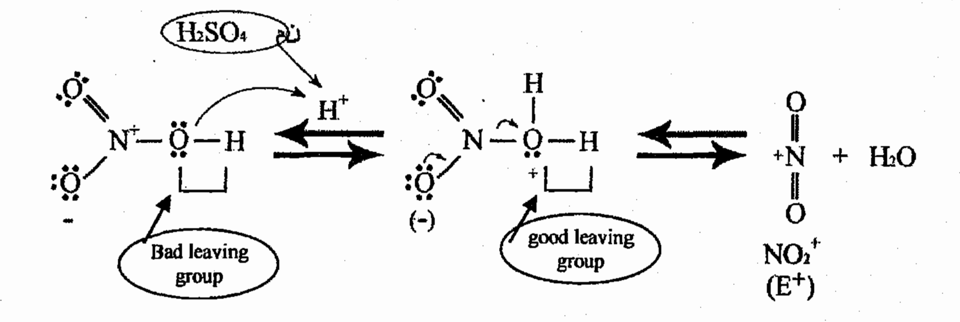
$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br$$

$$Br-Br + FeBr_3 \longrightarrow \underset{(E^+)}{Br^+} + FeBr_4^{-1}$$

## 3) Nitration of Benzene

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2$$

(E$^+$) كيفية تكون الـ




## 4) Sulfonation Reaction

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{SO_3} C_6H_5SO_3H$$

$\Rightarrow SO_3 = (E^+)$

## 5) Fridel-Craft Alkylation

$$C_6H_6 + R-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-R$$

كيفية تكون الـ $(E^+)$

$$R-Cl + AlCl_3 \longrightarrow \underset{(E)^+}{R^+} + AlCl_4^-$$

## 6) Fridel-Craft Acylation

$$C_6H_6 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

كيفية تكون الـ $(E^+)$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + AlCl_3 \longrightarrow \underset{(E)^+}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}^+} + AlCl_4^-$$

## 7) Alkylation

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-CH_2CH_3$$

كيفية تكون الـ $(E^+)$

من $H_2SO_4$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H^+} \underset{(E^+)}{\overset{+}{C}H_2-CH_3}$$

*Example:*

$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2$$

$$C_6H_6 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

*Example:*

**Draw the structure of the benzenonium ion intermediate formed upon reaction of benzene with $Cl_2$ / $FeCl_3$**

hybrid structure

***Example:***
**When benzene reacts with propene in the presence of $H^+$, the structure of the electrophile is?**

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$

**Complete the following reactions**

$$\text{Benzene} \xrightarrow[\text{2- } Cl_2 / FeCl_3]{\text{1- } HNO_3 / H_2SO_4} \text{m-chloronitrobenzene } (NO_2, Cl)$$

## 4/4 المجمـوعــات المنشطــة والمثبطــة لحلقــة البنزيــن
## Ring-activating and ring-deactivating "Substituents"

❖ تصنف المجموعات المرتبطة بحلقة البنزين إلى نوعين رئيسيين وهما:

1) مجموعات منشطة (Activating Groups).

2) مجموعات مثبطة (DeactivatingGroups).

### 1) Activating groups المجموعات المنشطة

وهي ما يطلق عليها أيضاً المجموعــات المانحــة للإلكترونــات ( Electrons Donating Groups).

هي المجموعات التي تزيد الكثافة الالكترونية (electrons density) داخل حلقة البنزين.

وكما نعلم أن سبب تفاعل البنزين مع الالكتروفيل ($E^+$) هو غناه بالالكترونــات، لذلك عند زيادة الكثافة الالكترونية داخل حلقة البنزين فإننا نزيد سرعة تفاعــل البنزين مع الالكتروفيل ($E^+$).

No. of activating groups ↑ ⇒ Rate of electrophilic substitution Rxn ↑

**كيف نعرف أن المجموعة منشطة (Activating Group)؟**

ننظر إلى الذرة الثانية بالمجموعة إذا كانت (H, C) أو كانت الذرة الأولى تحمل شحنة سالبة (-) فإن المجموعة تكون مجموعة منشطة ⇐ activating group

***Example:***

$$-OH,\ -CH_3,\ -OCH_3,\ -NH_2,\ -NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^{-},\ -N(CH_3)_2,\ -R, \ldots\ldots\ldots$$

## 2) Deactivationg Froups المجموعات المثبطة

وهي ما يطلق عليها أيضاً المجموعات الساحبة للإلكترونات (Electrons with drawing groups).

تؤدي هذه المجموعات إلى تقليل الكثافـــة الاكترونيـــة (electrons density) داخل حلقة البنزين وبذلك تقليل معدل سرعة تفاعل الاستبدال الاكتروفيلي لحلقة البنزين.

No. of deactivating groups ↑ ⇒ Rate of electrophilic Substitution Rxn ↓

**كيف نعرف أن المجموعة مثبطة (deactivating group)؟**

1. ننظر إلى الذرة الثانية إذا لم تكن ( H, C ) فقط
⇐ deactivating

2. إذا كانت الذرة الأولى تحمل شحنة موجبة (+ve)

3. إذا كانت الذرة الأولى هالوجين (X = F, Cl, Br, I)

***Example:***

$$-NO_2,\ -Br,\ -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH,\ -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3,\ -SO_3H$$

$$-OCl,\ -CN,\ -Cl,\ -\overset{+}{N}H_3, \ldots\ldots\ldots$$

الآن سوف ندرس إضافة مجموعة ثانية على حلقة البنزين.

❖ مكان المجموعة الثانية على حلقة البنزين يعتمد على نوع المجموعة الأولى الموجودة مسبقاً على الحلقة.

**1) Ortho-Para directing groups**

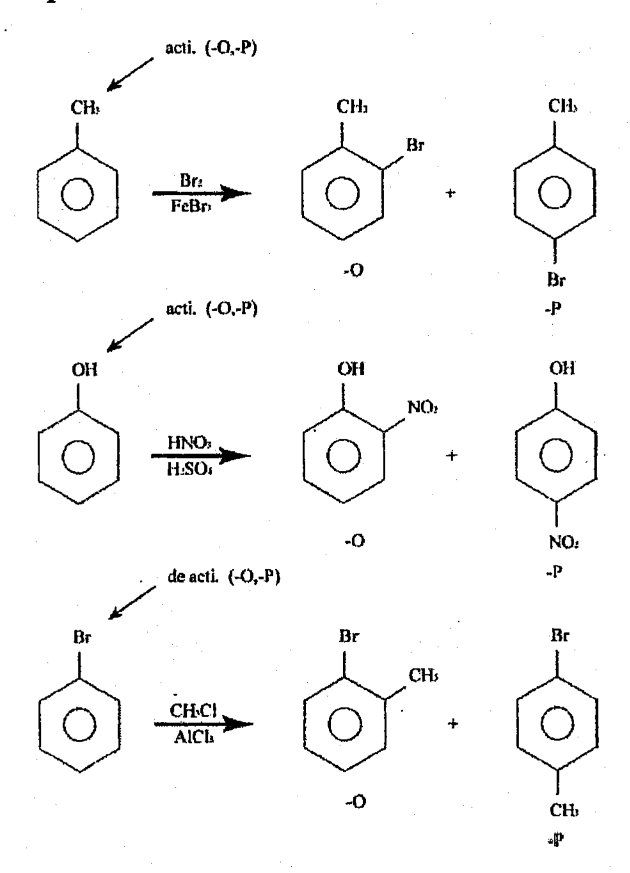
مجموعات توجه على موقع (P — ، O —)

❖ كل المجموعات المنشطة (activating groups) + (X=F, Cl, Br, I)

⇓

توجه المجموعة المضافة على موقع (P — ، O —)

***Example:***



acti. (-O,-P)
CH3
Br2
FeBr3
CH3
Br
+
CH3
-O
Br
-P
acti. (-O,-P)
OH
HNO3
H2SO4
OH
NO2
+
OH
-O
NO2
-P
de acti. (-O,-P)
Br
CH3Cl
AlCl3
Br
CH3
+
Br
-O
CH3
-P

## 2) meta-directing groups:

مجموعات توجه على موقع (m —)

❖ كل المجموعات المثبطة (Deactivating) ما عــدا (X= F,Cl, Br, I) توجه المجموعة المضافة على موقع (m —).

***Example:***

deacti. (-m)

$SO_3H$ → ($Br_2$ / $FeBr_3$) → $SO_3H$, Br (-m)

deacti. (-m)

COH (C=O) → ($CH_3Cl$ / $AlCl_3$) → C(=O)—OH, $CH_3$ (-m)

Example:

1) $C_6H_5$—C(=O)—NH—$C_6H_5$ → ($Br_2$ / $FeBr_3$) → $C_6H_5$—C(=O)—NH—$C_6H_4$—Br + $C_6H_5$—C(=O)—NH—$C_6H_4$(Br)

تتفاعل حلقة البنزين اليمنى لأنها أكثر نشاطاً بسبب ارتباطها بمجموعة منشطة (C(=O)—NH—) بينما الحلقة الأخرى أقل نشاطاً بسبب ارتباطها بمجموعة مثبطة (—C(=O)—NH) ، وكما نعلم فإن المجموعة المنشطة توجه على موقع (o,p)

2) $C_6H_5$—C(=O)—O—C(=O)—$C_6H_5$ → ($HNO_3$ / $H_2SO_4$) → $C_6H_5$—C(=O)—O—C(=O)—$C_6H_4$—$NO_2$

الإضافة على أي حلقة لأن كلا الحلقتين متصلة بمجموعة مثبطة توجه على موقع (m)

| Directing | Substituent group | Name of group | Effect |
|---|---|---|---|
| Meta-Directing | $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}HR$, $-\ddot{N}R_2$ | amino | Activating |
| | $-\ddot{O}H$, $-\ddot{O}CH_3$, $-\ddot{O}R$ | hydroxy, alkoxy | |
| | $-\ddot{N}HC(=O)-R$ | acylamino | |
| | $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-R$ | alkyl | |
| | $-\ddot{F}:$, $-\ddot{Cl}:$, $-\ddot{Br}:$, $-\ddot{I}:$ | halo | |
| Ortho, Para-Directing | $-C(=\ddot{O})-R$    $-C(=\ddot{O})-\ddot{O}H$ | acyl, carboxy | Deactivating |
| | $-C(=\ddot{O})-\ddot{N}H_2$    $-C(=\ddot{O})-\ddot{O}R$ | carboxamido, carboalkoxy | |
| | $-S(=\ddot{O})_2-\ddot{O}H$ | sulfonic acid | |
| | $-C\equiv N:$ | cyano | |
| | $-\overset{+}{N}(=\ddot{O})-\ddot{O}^-$ | nitro | |

*Example:*

*Ortho,para* attack

*ortho*

*para*

toluene

*Meta* attack

toluene

*meta*

*Example:*

*Ortho,para* attack

phenol

*Meta* attack

phenol

❖ المركبات داخل المربعات هي الأكثر استقرار "most stable".

***Example:***

Ortho,para attack

ortho

nitrobenzene

para

Meta attack

meta

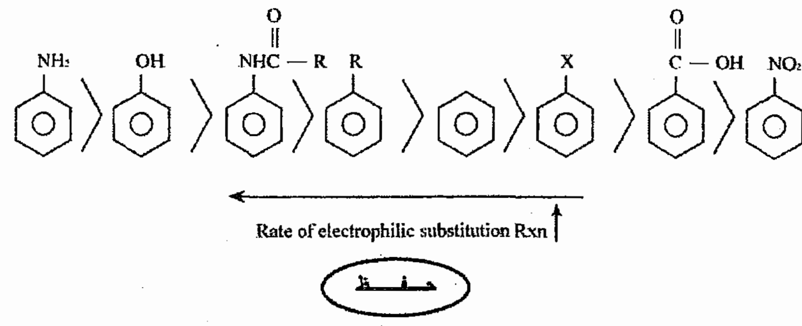
nitrobenzene

❖ المركبات داخل المربعات هي الأقل استقرار "less stable".

طلابي الأعزاء يجب أن ننتبه إلى النقاط التالية:

1) يكون استقرار الـ(Benzonium ion) أعلى ما يمكن إذا جاءت الشحنة الموجبة (+) تحت المجموعة المنشطة، وفي حالة ($-X, -NH_2, -OH$) يكون هنالك وضع أكثر إستقرار بأن تخرج الشحنة الموجبة خارج حلقة البنزين.

2) يكون استقرار الـ (Benzonium ion) أقل ما يمكن إذا جاءت الشحنة الموجبة (+) تحت المجموعة المثبطة (Deactivating)




❖ وهذا الترتيب يبين سرعة التفاعل الالكتروفيلي ( Electrophilic substitution Rxn) لحلقة البنزين، بحيث يأتي السؤال لطلب سرعة عمل (nitration أو sulfonation ..... الخ)

***Example:***

**The least reactive aromatic compound in electrophilic aromatic substation is :**

| OH | $CH_3$ | Br | $NH_2$ | H |
|---|---|---|---|---|
| a | b | c | d | e |

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**جميع حلقات البنزين في هذا السؤال تمتلك مجموعات منشطة (activating group) ماعدا الفرع (c) فهي تمتلك مجموعة مثبطة (deactivating group) وهي (Br —).**

عند تحضير مركب يتكون من حلقة بنزين مع مجموعتين (two substituents) فمن المهم معرفة موقع كل مجموعة منهما للأخرى، لمعرفة من سيضاف أولاً ومن سيضاف ثانياً للحلقة.

***Example:***

Prepare 2-Nitro toluene from Benzene?

acti. (-O,-P)

deacti. (-m)

$CH_3$   $NO_2$

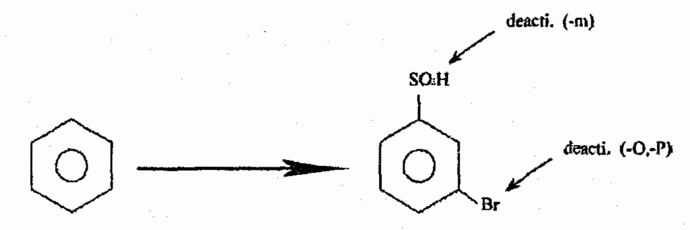
نلاحظ أن العلاقة بين المجموعتين هو (O –) لذلك نضيف (– $CH_3$) ثم (– $NO_2$)

***Solution:***

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$$

***Example:***

Prepare 3-Bromo Benzene Sulfonic acid from Benzene?




***Solution:***

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{SO_3} C_6H_5SO_3H \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} m\text{-}BrC_6H_4SO_3H$$

***Example:***

Prepare 4-Bromo toluene acid from Benzene?

acti. (-O,-P)

$CH_3$

deacti. (-O,-P)

Br

***Solution:***

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4CH_3$$

## 5/4 أسئلـــة عامـــة علـــى الوحـــدة

***Questions:***

**Complete the following Reactions?**

$Br_2$ / $FeBr_3$

$NO_2$ — $NO_2$, Br

سوف تتفاعل هذه الحلقة لأنها أكثر نشاط

-O

+ $NO_2$ — Br

-P

**Give the structure of each of the following Aromatic hydro carbons:**

أعط شكل كل من المركبات الأروماتية الهيدروكربونية التالية:

**a) $C_8H_{10}$: has two possible ring substituted mono bromo derivatives?**

$C_8H_{10}$': مركب حلقي إحتمال أن يعطي ناتجين فقط عن إضافة **Br** له؟

***Solution:***

$CH_3$ $CH_3$

❖ نلاحظ ستة ذرات كربون داخل حلقة البنزين واثنتين خارجه

والمركبين الناتجين عن إضافة (Br) هما:

CH3 / CH3 / Br  OR  CH3 / CH3 / Br

**b) $C_9H_{12}$: can give only one mono nitro product on nitration?**

**$C_9H_{12}$ يعطي ناتج واحد عند اضافة $NO_2$ له ؟**

***Solution:***

CH3 / CH3 / CH3

المركـــب هو

CH3 / NO2 / CH3 / CH3

الناتـــج هو

**Which of the following has the highest nitration?**

a. $NO_2$  b. OH  c. $CH_3$  d. Cl

**<u>The correct answer is (b)</u>**

المطلوب في هذا التفاعل بيان أي من المركبات يكون له أسرع تفاعل إضافة الكتروفيلي

**Which of the following is deactivating and *o*- and *p*-director?**

a. (benzene with $NO_2$) b. (benzene with OH) c. (benzene with COOH) d. (benzene with Br)

**The correct answer is (d)**

**Complete the following reactions by writing the structure of the major product(s). indicate the stereochemistry where appropriate.**

1. $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O, HgSO_4} CH_3CH_2CH_2C(=O){-}CH_3$

2. (cyclopentenyl)$-C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Lindlar's catalyst}]{H_2}$ (cyclopentenyl)CH=CH(CH_3) (H, H cis)

   (cyclopentenyl)$-C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{H_2/Pd}$ (cyclopentyl)$CH_2CH_2CH_3$

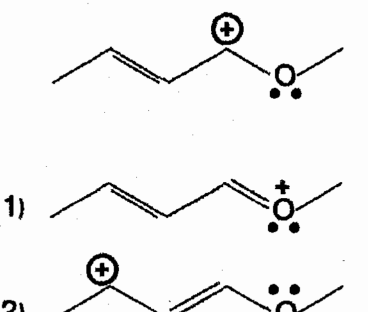
3. (1-ethylcyclohexene, $CH_2CH_3$) $\xrightarrow[2.\ H_2O_2/OH^-]{1.\ BH_3}$ (cyclohexane with $CH_2CH_3$, H, H, OH — trans-2-ethylcyclohexanol)

4. (cyclopentene) + $Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$ (trans-1,2-dibromocyclopentane: Br, H, H, Br)

5. (benzene) $\xrightarrow{SO_3/H_2SO_4}$ (benzene with $SO_3H$)

**Draw the required structure in each of the following:**

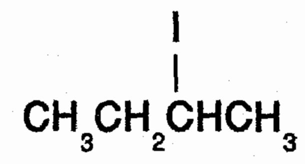
1. **Two resonance structures for the following cation, indicating the atom that is going to bear the positive charge in each:**



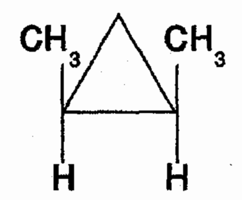

2. **The structure of the intermediate formed upon addition $H_2O/H^+$ to 2-methyl-2-pentene.**

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ CH_3CH_2CH_2\overset{}{C}\ CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \oplus \end{array}$$

3. **Sec-butyl iodide**




4. **$C_5H_{10}$ that shows *cis – trans* isomerism**



5. **The most stable resonance structure of the intermediate formed upon nitration of phenol.**

$$\ce{^{+}OH}$$ (cyclohexadienyl cation with $=\overset{+}{O}H$ at C-1, H and $NO_2$ on the sp³ carbon)

6. **$C_5H_{12}$ that forms only one mono-chlorinated compound upon treatment with $Cl_2$ in the presence of light.**

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{light}} CH_3-C(CH_3)_2-CH_2Cl$$

7. **The initiation step of the following reaction:**

$$H_3C-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{light}} H_3C-CH_2Cl + HCl$$

*Solution:*

$$Cl-Cl \longrightarrow 2Cl$$

8. **The structure of A in the following ozonolysis reaction is:**

$$A \xrightarrow[\text{2. Zn/H}_3\text{O}^+]{\text{1. O}_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

*Solution:*

A = 1,2,3,4-tetramethylcyclopentadiene (ring structure with four $CH_3$ groups)

**Write the correct IUPAC name for each of the following structures:**

1. $CH_3-C\equiv C-$ (chain structure) — 2-methyl-1-octene-6-yne

2. (structure with Br) — 1-Bromo-3-ethyl-1-penten

3. (cyclohexane with $CH_3$, $CH_3$, Br, Br) — 1,5-dibromo-1,2-dimethyl cyclohexane

4. (branched chain structure) — 4-isopropyl-3-methyl octane

5. (benzene ring with OH, $O_2N$, Br) — 3-bromo-5-nitro phenol

6 (benzene ring with $CH_2Br$) — 1-bromo-1-phenyl methane OR Benzyl Bromide

**Show how you can synthesize each of the following stating from benzene.**

1. (2-nitrotoluene: $CH_3$, $NO_2$)

[1] benzene + $CH_3Cl$ $\xrightarrow{AlCl_3}$ toluene ($CH_3$)

[2] toluene ($CH_3$) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ 2-nitrotoluene ($CH_3$, $NO_2$)

2. (3-chloroacetophenone: Cl, $CH_3$, O)

[1] benzene $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl}$ acetophenone ($\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$)

[2] acetophenone ($\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$) $\xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2}$ 3-chloroacetophenone (Cl, $CH_3$, O)

# الوحدة الخامسة
# Chapter Five

# المتصاوغات الفضائية
# STEREOISOMERISM

❖ وكما ورد سابقاً (الوحدة الأولى ) فإن هذه المتصاوغات (isomers) تختلف عن بعضها البعض من حيث الإتجاه الفراغي (arrangement of the atoms in space).

## Chirality and Enantiomers

**Chiral** : mirror image, super imposable

**لـه صـورة لا تنطبـق مـع الأصـل**

***Example:***

1) one hand (اليـد)

2) shoe (حذاء)

3) ear (الأذن)

**Achiral** : mirror image, superposable

**لـه صـورة تنطبـق مـع الأصـل**

***Example:***

1) Ball (الكرة)

2) Book (الكتاب)

## Sterogenic centers "chiral center":

هو مركز يتكون من ذرة كربون محاطة بأربع مجموعات مختلفة.

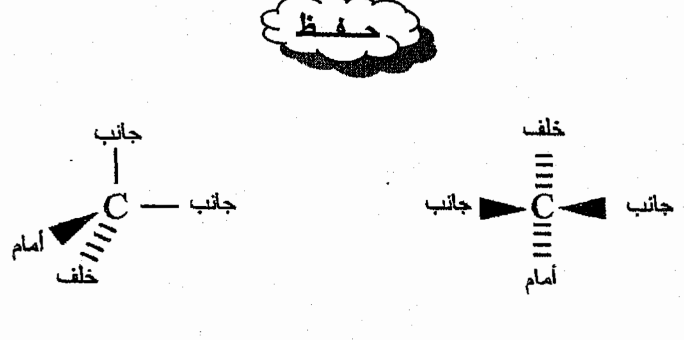
***Example:***

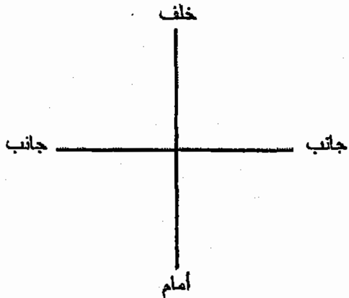
$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{*}{C}}}-CH_2CH_3$$

كل (chiral center) سوف نقوم بوضع (*) عليه لتمييزه

## <u>Three Dimensional Formulas 1/5 الصيــغ ثلاثيــة الأبعــاد</u>

يوجد لدينا ثلاثة أشكال لتوضيح المركبات العضوية ثلاثية الأبعاد وهي:




(Fischer-projection)
نموذج فيشر

❖ Chiral = no plane of Symmetry

لا يمتلك الـ (Chiral) مستوى تماثل

❖ أي أنه عند تمرير مستوى فاصل في منتصف Chiral فأنه لا يعطي جـزئين متشابهين.

***Example:***

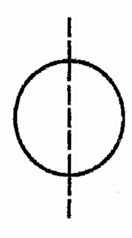


❖ **Achiral = has aplane of symmetry**

يمتلك الـ (achiral) مستوى تماثل

❖ أي أنه عند تمرير مستوى فاصل في منتصف الـ achiral فإنه يعطي جزيئن متشابهين تماماً.

***Example:***



<u>ملاحظة هامة:</u>

كل مركب يحتوي (Chiral Center) يكون chiral ما عدا الـ meso "سوف ندرسه لاحقاً".

***Example:***

Locate the steriogenic center in 3-methyl hexane?

***Solution:***

$$CH_3CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$$

الذرة الوحيدة التي تمتلك أربع مجموعات مختلفة هي رقم (3) وندل عليها بوضع الـــ (*).

***Example:***

Find the steriogenic centers in:

a) 3-Iodo hexane.

b) 2,3 – di bromo butane.

c) 3-methyl cyclo hexene

d) 1-Bromo-1-flouro ethane.

***Solution:***

a) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(I)CH_2CH_2CH_3$

b) $CH_3\overset{*}{C}H(Br)-\overset{*}{C}H(Br)-CH_3$

c) cyclohexene ring with $\overset{*}{C}$ bearing $CH_3$ (3-methylcyclohexene)

d) $F-\overset{*}{C}(Br)(H)-CH_3$

في حال الحلقة نقوم بمقارنة الذرة الأولى من اليمين داخل الحلقة مع الذرة الأولـــى مـــن اليسار للمركز المشكوك فيه فإذا تشابهت ننظر إلى الثانية وهكذا إلى أن نجد اختلاف.

فإذا وجدنا اختلاف ⇐ chiral

وإذا لم نجد اختلاف ⇐ achiral

***Example:***

no sterio center
⇒ achiral

⇒ chiral

***Example:***

⇒ no sterio centers
⇒ chiral

ملاحظة :

(1,4- cyclo hexane) دائماً يكون achiral.

*Example:*

⇒ chiral

**Chiral = optically active**

**يكون الـــ chiral فعال للضوء.**

❖ أي عند تمرير موجة ضوئية داخل محلول يحتوي على (chiral molecule) فإن هذا الجزيء يتفاعل مع موجة الضوء ويحرفها.

**Achiral = optically in active**

**يكون الـــ achiral غير فعال للضوء**

❖ أي عند تمرير موجة ضوئية داخل محلول يحتوي علـــى (achiral molecule) فأن هذا الجزيء لا يتفاعل مع هذه الموجة ويبقيها كما هي.

الآن سوف أكتب تعبيراً أشمل لكل من الـ **achiral + chiral**

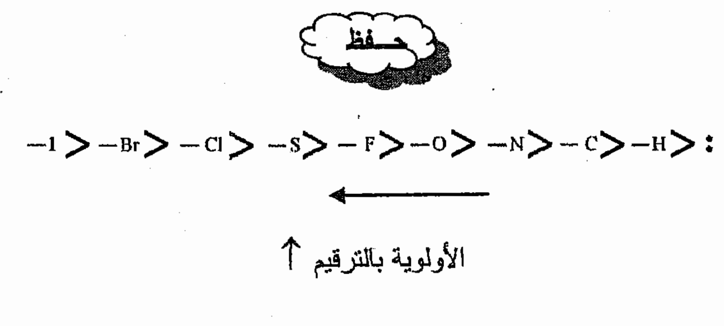



**Chiral:** mirror image, super imposable, no plane of symmetry, optically active.

**Achiral:** mirror image, superposable, has a plane of symmetry, optically in active.

## 5/2 الأولوية بترقيم المجموعات المتصلة بالـ Chiral Center

1) ننظر إلى أول ذرة بالمجموعة المتصلة بالـchiral center ونرقمهـا حسب العدد الذري (atomic number).




2) إذا تشابهت الذرة الأولى ننظر للذرة الثانية وهكذا.

$$-CH_2Br > -CH_2Cl > -CH_2OH > -CH_2CH_3 > -CH_3$$

3) إذا تشابهت جميع الذرات ننظر إلى الرابطة فيما بينهم.

a) $-C{=}C > -\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C$

تعني هذه الرابطة

$-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}$

b) $-C{\equiv}C > -\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-C$

تعني هذه الرابطة

$-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}$

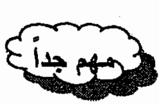
❖ وتذكر أن $-CN$ تعني $-C{\equiv}N$

$\Rightarrow \quad -C{\equiv}CH > -C(CH_3)_3 > -CH{=}CH_2 > -CH(CH_3)_2$

***Example:***

Assign apriority order to each of the following sets of groups:

حدد الأولوية بالترقيم لكل من المجموعات التالية:




a) $-CH_3$ , $-CH(CH_3)_2$ , $-H$ , $-NH_2$

b) $-OH$ , $-F$ , $-CH_3$ , $-CH_2OH$

c) $-OCH_3$ , $-NHCH_3$ , $-CH_2NH_2$ , $-OH$

d) $-CH_2CH_3$ , $-CH_2CH_2CH_3$ , $-C(CH_3)_3$ , $-CH(CH_3)_2$

e) $-CN$ , $-NH_2$ , $-NHCH_3$ , $-CH_2OH$

f) $-CO_2H$ , $-CO_2CH_3$ , $-OH$ , $-CH_2OH$

g) $-C{\equiv}CH$ , $-CH{=}CH_2$ , $-C(CH_3)_3$ , $-CH_2Br$

***Solution:***

a) $-NH_2 > -CH(CH_3)_2 > -CH_3 > -H$

b) $-F > -OH > -CH_2OH > -CH_3$

c) $-OCH_3 > -OH > -NHCH_3 > -CH_2NH_2$

d) $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_2CH_3 > -CH_2CH_3$

e) $-NHCH_3 > -NH_2 > -CH_2OH > -CN$

f) $-OH > -CO_2CH_3 > -CO_2H > -CH_2OH$

g) $-CH_2Br > -C\equiv CH > -C(CH_3)_3 > -CH=CH_2$

***Example:***

Assign the priority order to:

حدد الاولوية بالترقيم لكل من:

a) $-CH=CH_2$ , $-C_6H_5$

b) $-CH=O$ , $-CH=CH_2$ , $-CH_2CH_3$ , $-CH_2OH$

***Solution:***

a) $-C_6H_5 > -CH=CH_2$

b) $-CH=O > -CH_2OH > -CH=CH_2 > -CH_2CH_3$

## Configuration and the (R-S) convention:



Clock wise
مع عقارب الساعة
(R)

Counter clock wise
عكس عقارب الساعة
(S)

**كيفية تحديد (R,S) للمركب**

1) نرقم الأربع مجموعات المحيطة بالـــ chiral center حســب الأولويــة بالترقيم من 1 ← 4.

2) نوصل بين 1 ← 2 ← 3 على التوالي.

3) ننظر إلى موقع المجموعة الرابعة.

a) إذا كانت بالأمام أو الخلف يبقى الإتجاه كما هو.

b) إذا كانت على أحد الجانبين نعكس الإتجاه.

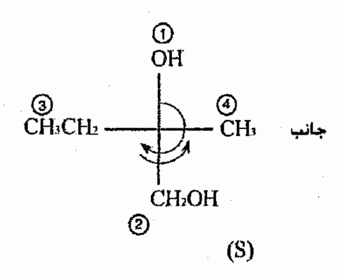
**Exception استثناء**

نتبع القواعد السابقة إلا في هذا الشكل — C إذا جاءت المجوعة الرابعة بالأمام فأننا نضطر إلى عكس الإتجاه.

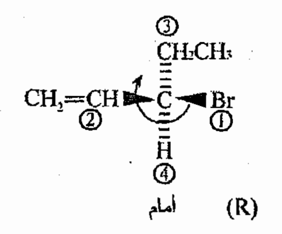
***Example:***

③ $CH_3$
② $CH_2CH_3$
① HO
H ④
خلف

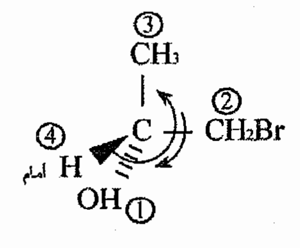
(S)




(S)




(R)




(R)

❖ نعكس الإتجاه لأن المجموعة رقم (4) جاءت بالأمام في هذا الشكل.

(R) (S)

***Example:***

**Draw the required structure in each of the following:**

a) A chiral molecule $C_3H_6Cl_2$

Answer: $ClCH_2C^*H(Cl)-CH_3$

***Example:***

**Which structure represents (S)-2- bromobutane?**

(I) (R) (II) (S) (III) (R)

a) I b) II c) III d) more than one of these e) none of these

***Solution:***

**The correct answer is (b).**

***Example:***

**Which structure represents (R)-1-chloro-1-fluoroethane?**

F
Cl—C—H
$CH_3$
(I)

(R)

F
H—C—Cl
$CH_3$
(II)

$CH_3$
H—C—Cl
F
(III)

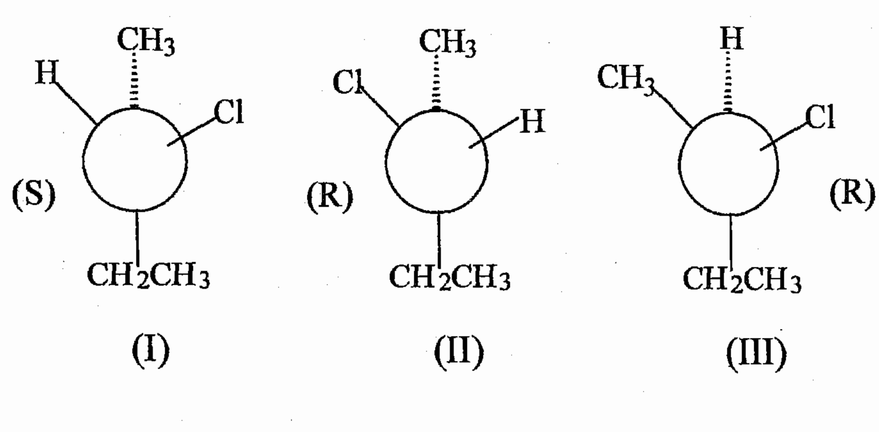
a) I b) II c) III d) I and II e) II and III

***Solution:***

<u>**The correct answer is (b).**</u>

***Example:***

**Which structure represents (S)-2-Chlorobutane?**




a) I b) II c) III d) more than one of these

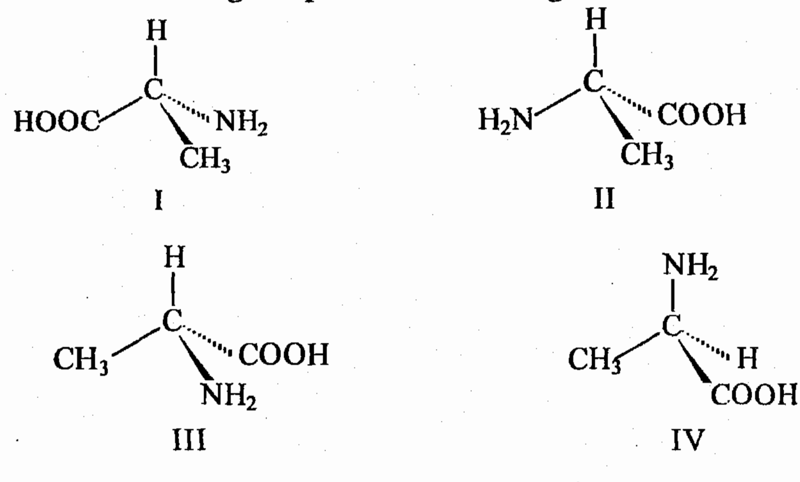
e) none of these

***Solution:***

<u>**The correct answer is (a).**</u>

***Example:***

**Which of the following compounds has S configuration?**




a) I and II　　　b) II and III　　　c) III and IV

d) I only　　　e) II only

***Solution:***

**The correct answer is (e).**

❖ عند تسمية المركبات التي تحتـــوي one chiral center فيجـــب تحديـــد (R,S) للمركب ثم كتابة الإسم كما تعلمنا سابقاً.

***Example:***

①Br

④H　　③CH₃

②CH₂CH₃

(R)

❖ نقوم برسم المركب بشكل اعتيادي بدون تحديد الإتجاه لتسهيل تسميته

$\overset{1}{CH_3}\ \overset{2}{CH}\ \overset{3}{CH_2}\ \overset{4}{CH_3}$ (Br on C-2)

(R) 2-Bromo Butane

***Example:***

② $CH{=}CHCH_3$, ① I, ③ $CH_2CH_3$, ④ $CH_3$ around C

(s)

$\overset{6}{CH_2}\overset{5}{CH_3}\overset{4}{C}(I)(CH_3) - \overset{3}{CH} = \overset{2}{CH}\overset{1}{CH_3}$

(s) 4-Iodo -4- methyl-2-hexene.

❖ ملاحظة هامة:

③ $CH_3$, ④ H خلف, ② $CH_3CH_2$, ① $CH_2CH_2CH_3$ around C

(R)

هذا المركب هو أصغر (chiral alkane)

الكان ممكن أن يكون chiral ($C_7H_{16}$)

❖ <u>إذا أعطي الاسم وطلب الشكل:</u>

نقوم برسم المركب بشكل اعتيــادي ثــم نحــدد الــــ chiral center ونــوزع المجموعات حوله حسب طريقة Fischer لإعطاء الإتجاه المناسب (R or S).

***Example:***

Draw the structure of :

a) (S) 2-phenyl butane.

b) (R) 3-methyl -1- pentene.

c) (S) 3-methyl cyclo pentene.

***Solution:***

a)

$CH_3-\overset{*}{C}H-CH_2CH_3$ (with phenyl group on the chiral carbon)

④ H; ① phenyl; ③ $CH_3$; ② $CH_2CH_3$

(S)

ملاحظة: في حال الرسم للتسهيل نجعل المجموعة الرابعة دائماً للخلف.

b)

$CH_2{=}CH-\overset{*}{C}H-CH_2CH_3$ (with $CH_3$ on the chiral carbon)

④ H; ③ $CH_3$; ① $CH{=}CH_2$; ② $CH_2CH_3$

(R)

c)

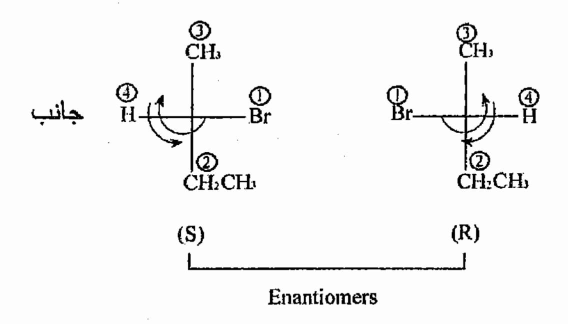
① ③ $CH_3$ H④ ②

(S)

كيفية المقارنة بين الجزيئات في حال وجود one chiral center.

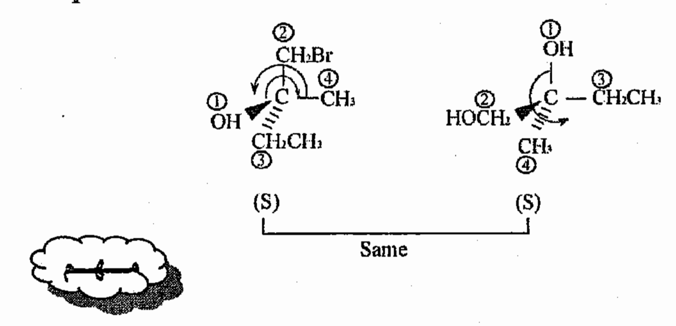
1) إذا تغير التوزيع ⇐ Enantiomers

***Example:***




2) إذا لم يتغير التوزيع ⇐ Same (Identical)

***Example:***




❖ Enantiomers have some physical properties (B.p, m.p,...) but different:

1) Reaction with Chiral reagent.
2) Optical activity.

الـEnantiomers تمتلك نفس الصفات الفيزيائية مثل درجة الغليان، درجة الانصهار... الخ. لكنها تختلف عن بعضها البعض من حيث:

1) التفاعل مع مركب (Chiral).
2) الفاعلية الضوئية.

***Example:***

**Enantiomers are :**

a) molecules that have a mirror image

b) molecules that have at least one stereocenter.

c) non-superposable molecules

d) non-superposable constitutional isomers.

e) non-superposable molecules that are mirror images of each other.

***Solution:***

**The correct answer is (e).**

***Example:***

**Which of the following is true of enantiomers? They have different:**

a. Density b. Chemical reactivity toward achiral reagents

c. Boiling point d. Specific rotation e. Melting point

***Solution:***

**The correct answer is (d).**

***Example:***

**Which of the following is not true of enantiomers? They have the same?**

a) boiling point

b) melting point

c) Chemical reactivity toward chiral reagents.

d) density

e) chemical reactivity toward achiral reagents

***Solution:***

**The correct answer is (c).**

## The E-Z convention for cis, trans isomers:

في حال كانت الأربع مجموعات المتصلة بـ ( $>C=C<$ ) مختلفة ولا يوجد مجموعة مشتركة بين الذرتين المتجاورتين، فإننا لا نستطيع تحديد (cis, trans) للمركب ونستعيض عنها بـ (E,Z).

| |
|---|
| E شبيهة بـ trans |
| Z شبيهة بـ cis |

①, ② / C = C \ ①, ②   Z

②, ① / C = C \ ①, ②   E

Dia sterioners

للتحويل بين المركبين نقوم بالتالي: ( كسر – لف – تركيب)

نقوم بترقيم المجموعات المتصلة بكل ذرة كربون على حدة حسب الأولوية بالترقيم التي تعلمناها بـ (R,S) ثم نحدد هل المركب (Z or E).

(① F)(② $CH_3CH_2$)C = C(② $CH_3$)(① Br)   E

(② $CH_3CH_2$)(① F)C = C(② $CH_3$)(① Br)   Z

Diasteriomers

وتسمية المركبات كما هو الحال في (cis, trans) بوضع (Z,E) مكان (cis, trans)

***Example:***

(E)

(E) 3- Bromo -4- chloro-1, 3-pentadien

***Example:***

(Z)

(Z) 2-Chloro -1-phenyl -1-propene

(Z)

(الاسم غير مطلوب هنا)

❖عزيزي الطالب (Z,E) أشمل من (trans, cis)

وبذلك نستطيع أن نسمي (cis, trans) بدلالة (Z,E) لكن العكس غير صحيح.

***Example:***

The correct IUPAC name for.

$$\begin{matrix} CH_3 & & Cl \\ & C{=}C & \\ Br & & CH_2\,CH_2\,CH_3 \end{matrix}$$

a. (E)-2-Bromo-3-chloro-2-hexene.
b. (E)-2-Bromo-3-chloro-3-hexene.
c. (Z)-5-Bromo-4-chloro-4-hexene.
d. (Z)-2-Bromo-3-chloro-2-hexene.
e. (E)-5-bromo-4-chloro-4-hexene.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a)</u>**

***Example:***

Which is acorrect name for. Br Cl ?

a. (E)-1-Bromo-1-chloro-2-methyl-1-hexene.
b. (Z)-1-Bromo-1-chloro-2-methyl-1-hexene.
c. (E)-2-Bromochloromethylenehexane.
d. (Z)-2- Bromochloromethylenehexane.
e. 2-(E,Z)- Bromochloromethyl-1-hexene.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a)</u>**

## 3/5 الضـــوء المستقطـــب والفاعليـــة الضوئيـــة

## Polarized light and optical activity

❖ ما يهمنا من هذا الموضوع هو هذا القانون:




$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{c.l}$$

$[\alpha]_D$ = Specific Rotation ( ° )

الدوران النوعي: كل جزئي Chiral يكون له دوران نوعي محدد لا يتغير وهذه خاصية فيزيائية ثابتة له كدرجة الانصهار ودرجة الغليان مثلاً:

$\alpha$ = Observed Rotation ( ° )

الدوران الملاحظ ويتم قياسه مباشرة من خلال جهاز يدعى بـ Polarimeter.

c = concentration of chiral molecule (g/ml)

تركيز الجزيء الـ Chiral

وتذكر بأن

$$C = \frac{m}{v}$$ 

m ← mass (g)

v ← volume (ml)

l = tube length (dm)

طول الأنبوب الموجود داخل الجهاز

وتذكر بأن

1dm = 10 cm

***Example:*** 


Camphor is optically active. A camphor sample (1.5g) dissolved in ethanel (optically inactive) to a total volume of 50 ml, placed in a 5-cm polarimeter sample tube, gives an observed rotation of +0.66° at 20°C (using the sodium D-line). Calculate and express the specific rotation of camphor.

## *Solution:*

m=1.5g     v=50 ml     l=5cm = 0.5 dm

$\propto = +0.66$

$$\Rightarrow \quad C = \frac{m}{v} = \frac{1.5}{50} = 0.03 g/ml$$

$\propto = +0.66$

$$\Rightarrow [\propto]_D = \frac{+0.66}{0.03 x 0.5} = {}^{+}44°$$

إذا كانت إشارة

$[\propto]_D = +ve \Rightarrow$ Dextro rotatory أي ينحرف الضوء مع عقارب الساعة

$[\propto]_D = -ve \Rightarrow$ Levo rotatory أي ينحرف الضوء عكس عقارب الساعة

وهذه الإشارة لا توجد علاقة بينها وبين (R,S) للمركب إطلاقاً.

* لكن كمثال إذا كان $R = -11.6^{\circ} \Rightarrow S = +11.6^{\circ}$ لنفس المركب

***Example:***

**assuming that the observed rotation for 50 ml of an aqueous solution containing 2.0 g of R-2-bromobutane, placed in 2.0 dm sample tube is -2.0°. the specific rotation of S-2-bromobutane is:**

a. +50°
b. -50°
c. +25°
d. -25°
e. none of the above

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**V= 50 ml** **m=2g** **l=2 dm**
α = -2°

$$\Rightarrow c = \frac{m}{v} = \frac{2}{50} = 0.04 g/ml$$

$$\Rightarrow [\alpha]D = \frac{\alpha}{c \cdot \ell}$$

$$[\alpha]D = \frac{-2}{0.04 \times 2} = -25^{\circ}$$

**هذه الاجابة تكون لـ ((R) 2-bromobutane) أما لـ ((S) 2-bromobutane)**
**فتكون نفس الاجابة مع عكس الاشارة وبذلك تصبح (25°)**

***Example:***

**(R),2-chlorobutane has specific rotation $[\alpha]^{25}$ of +15.3, while (S)-2-chlorobutane has $[\alpha]^{25}$ of:**

a. +15.3
b. -31.5
c. -13.5
d. -15.3

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d)</u>**

***Example:***

**The concentration of cholesterol dissolved in chloroform is 6.15 g per 100 mL of solution. A portion of this solution in a 5-cm polarimeter tube causes an observed rotatin of –1.20°. Calculate the specific rotation of cholesterol.**

$$C = \frac{6.15}{100} = 0.0615 \text{ g/ml.}$$

$$L = \frac{5}{10} = 0.5 \text{ dm}$$

$$= \frac{\text{bserved rotation}}{C.L}$$

$$= \frac{-1.20^{\circ}}{0.0615/100 \times 0.5} =$$

$$= \frac{-1.20}{0.0615 \times 0.5} = \frac{-1.20}{0.03075} = {}^{-}39.8^{\circ}$$

***Example:***

**Which of the following is true about any (R)- enantiomer?**

a) It is dextrorotatory

b) It is levorotatory.

c) It is an equal mixture of (+) and (-)

d) It is the mirror image of the (S)-enantiomer.

e) (R) indicates a racemic mixture.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

## <u>Compounds with more than one steriogenic center</u>

### مركبات تحتوي أكثر من (one chiral center)

سوف ندرس مركبات تحتوي (two sterio centers) فقط.

(R) ③ $CH_3$ — ① Br, ④ H, ② (down)

(S) ① Cl — ④ H, ② (up), ③ $CH_3$

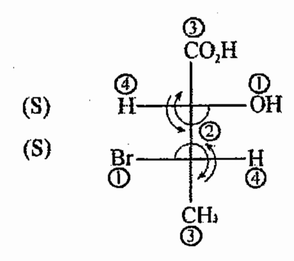
❖ في حال إيجاد توزيع أي (Chiral center) فأننا نعامل الـ (Chiral center) الآخر كمجموعة واحدة ونطبق نفس القواعد السابقة.

❖ ولتسمية هذا المركب، نقوم بتبسيطه ثم كتابة أرقام الـ (Chiral center) مع توزيعهم (R,S).

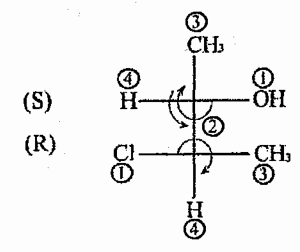
$\overset{1}{C}H_3\overset{*2}{C}H(Br)-\overset{*3}{C}H(Cl)-\overset{4}{C}H_3$

(2R, 3S) 2-Bromo-3-Chloro butane

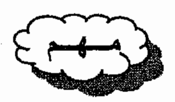
***Example:***




***Example:***




## Meso Compounds:




**Meso** = molecule contains at least two steriogenic centers with a plane of symmetry

جزيء يحتوي على الأقل على (two sterio centers)

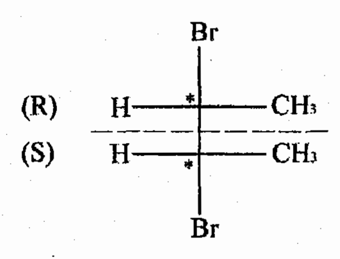
ويمتلك مستوى تماثل داخل نفس الجزيء

⇒ Meso = achiral, optically in active

⇒ $[\propto]_D$ = zero

❖ كل meso يكون achiral لكن ليس كل achiral يكون meso.

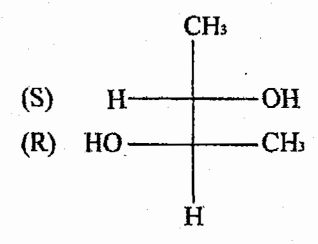
***Example:***




meso (achiral)

❖ نلاحظ وجود مستوى تماثل بشكل واضح بين المركزين لذلك يكون المركب (meso) حتى بدون معرفة (S,R)

نلاحظ أن المجموعات بالأعلى مشابهة للمجموعات بالأسفل وأن أحد المركزين (R) والآخر (S).




meso (achiral)

❖ هنا لايوجد مستوى تماثل واضح بين المركزين، وهذا لا ينفي وجوده، لذلك نقوم بفحص (S,R) للمركب للتأكد أو النفي.

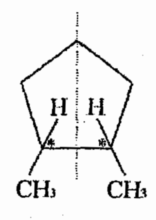
❖ في هذا المركب المجموعات بالأعلى مشابهة للمجموعات بالأسفل وأن أحد المركزين (R) والآخر (S). وهذا يدل على وجود مستوى تماثل لكننا لا نستطيع رؤيته بشكل مباشر مما يدل على أن المركب.

Meso ⇐

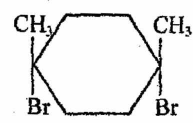
❖ في الحلقات يصعب تحديد (R,S) لذلك لمعرفة أن المركب (meso) أم لا هو:

1. وجود two steriocenters
2. وجود مستوى تماثل واضح داخل المركب.

***Example:***




meso (achiral)




no chiral centers ⇒ achiral (not meso)

❖ هذا المركب لا يحتوي على "chiral center".

⇐ يكون achiral فقط وليس meso.

***Example:***

$CH_3$ $CH_3$

H H

achiral (not meso)

no chiral centers

***Example:***

**one of the following is optically active:**

a. 2-chloropropane b. (2R,3S)-2,3-dichlorobutane

c. 3-chloropentane d. 2-pentanol

***Solution:***

**The correct answer is (d)**

***Example:***

**Which statement is not true for a meso compound?**

a) the specific rotation is O°.

b) There are one or more planes of symmetry.

c) A single molecule is identical to its mirror image.

d) More than one stereocenter must be present.

e) The stereochemical labels, (R) and (S), must be identical for each stereocenter.

***Solution:***

<u>**The correct answer is (e).**</u>

***Example:***

**What can be said with certainty if a compound has $[\alpha]_D^{25} = -9.25°$ ?**

a) The compound has the (S) configuration.

b) The compound has the (R) configuration.

c) The compound is not a meso form.

d) The compound possesses only one stereocenter.

e) The compound possesses more than one chiral center.

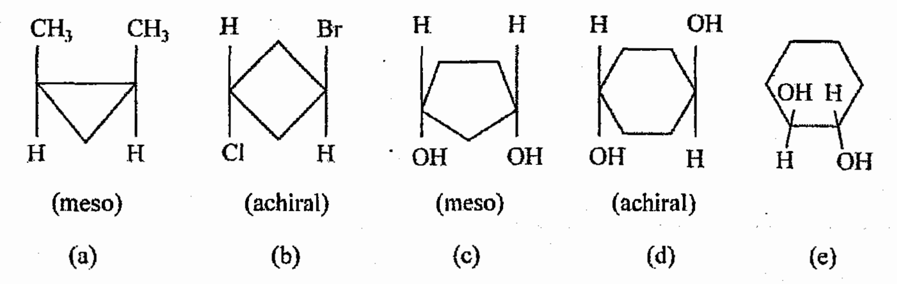
**الحل:**

من خلال قيمة $[\alpha]_D^{25}$ نستطيع معرفة أن المركب فعال للضوء (Optically active) فقط.

<u>**The correct answer is (c).**</u>

***Example:***

**Which compound does not possess a plane of symmetry? (Chiral)**




***Solution:***

**<u>The correct answer is (e).</u>**

***Example:***

**The meso compound among the following is:**

a) b) c) d) e)

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c).</u>**

***Example:***

**One of the followings is a meso compound:**

a. (R,R)-2,3-dichlorobutane
b. (R,S)-2,3-dichlorobutane
c. (R)-2-chlorobutane
d. (S,S)-2,3-dichlorobutane

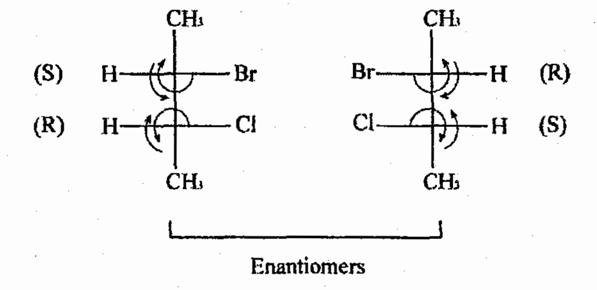
***Solution:***

**The correct answer is (b)**

**كيفية المقارنة في حال وجود (Two Chiral Centers):**

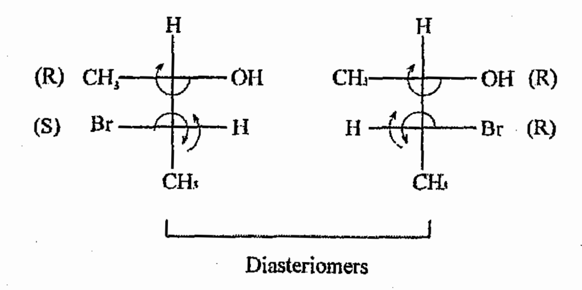
1) إذا تغير توزيع المركزين ⇐ Enantiomers.

***Example:***



(2 إذا تغير توزيع مركز واحد فقط ⇐ Diasteriomers.

***Example:***




(3 إذا بقي التوزيع كما هو ⇐ Same (Identical)

***Example:***

H
Cl

(R) $CH_3$ — Cl
H — $CH_3$ (R)

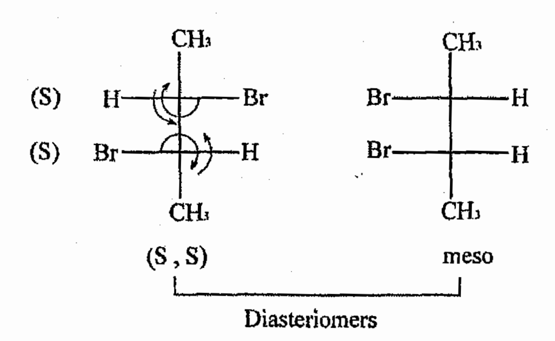
(R) H — Br
Br — $CH_3$ (R)

$CH_3$
H

same

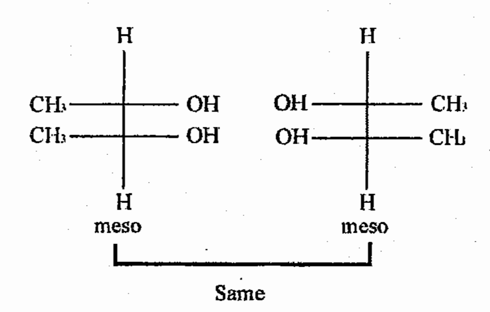
(4 إذا كان أحد المركبين meso ⇐ Diasteriomers

***Example:***



5) إذا كان كلا المركبين meso ⇐ Same (Identical)

***Example:***




***Example:***

**Which of the following is a diastereomer of (2S,3S)-2,3-dibromobutane?**

a. (2R,3R)-2,3-dibromobutane
b. 2,2-dibromobutane
c. meso-2,3-dibromobutane
d. there is no diasteremers
e. I-1,2-dibromobutane

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

***Example:***

**Cis-1,2-dichlorocyclopentane and its trans-isomer are related to each other as:**

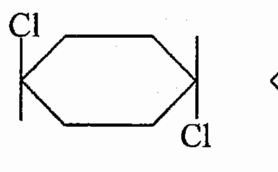
a. enantiomers
b. diastereomers
c. Meso compound
d. Conformers

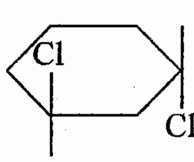
***Solution:***

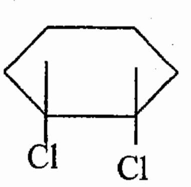
**<u>The correct answer is (b)</u>**

***Example:***

**Which compound would show optical activity? "chiral"**




a) I  b) II  c) III  d) more than one of these  e) None of these

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

***Example:***

**The structures shown are:**

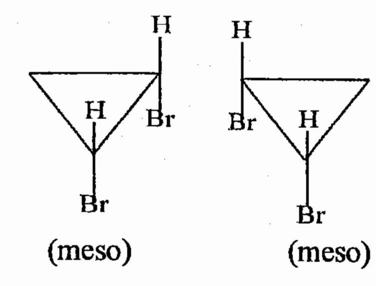
a) constitutional isomers

b) enantiomers

c) diastereomers

d) identical

e) none of these

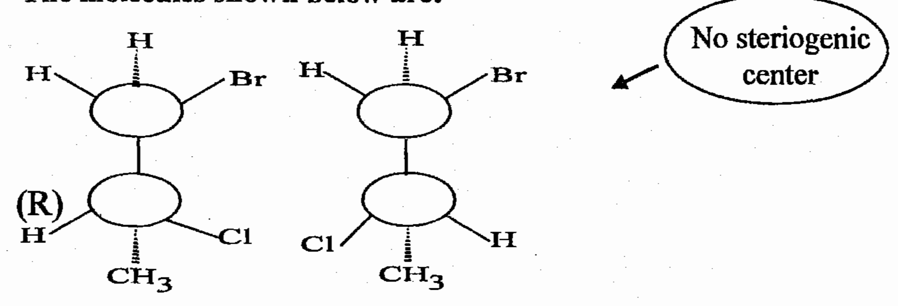



***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

***Example:***

**The molecules shown below are:**




a) Constitutional isomers  b) Enantiomers  c) Diastereomers

d) Identical  e) None of theses

***Solution:***

<u>**The correct answer is (b).**</u>

***Example:***

**The molecules shown are**

(S) $C_2H_5$  Cl  H  Cl  H  $C_2H_5$ (S)

(R) H  Cl  Cl  H  (S)

$C_2H_5$  $C_2H_5$

meso

a) enantiomers  b)diastereomers

c)Constitutional isomers  d) same molecule  e) not isomeritc

***Solution:***

<u>**The correct answer is (b).**</u>

*Example:*

**Which of the following is chiral and therefore capable of existing as a pair of enantiomers:**

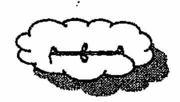
a. 1-chloropropane
b. 1,2-dichloropropane
c. 3-ethylpentane
d. 2-methylbutane

***Solution:***

**The correct answer is (b)**

**ملاحظة هامة:**

أول ما ننظر إليه في عملية المقارنة في (two chiral centers) هو هل المركب meso أم لا.

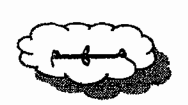



**Racemic Mixture: equi molar of two Enantiomers**
**" 50% R + 50% S"**

محلول يتكون من عدد مولات متساوي لإثنين من الـ (Enantiomers)

⇒ Racemic mixture = optically in active

ويكون هذا المحلول غير فعال للضوء.




number of sterio isomers = $2^n$

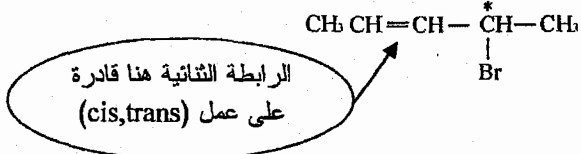
n = no. of chiral centers

***Example:***

When n=1 ⇒ no. of sterioisomers = $2^1 = 2$ (R or S)

When n=2 ⇒ no. of sterioisomers = $2^2 = 4$ [ R, S, R, S / R S S R ]

❖ في هذا النوع من الأسئلة فأننا نعامل ( $>C=C<$ ) التي لها القدرة على عمـل (E, Z) or (cis, trans) على أنها (Chiral center)




n=2 ⇒ no. of sterioisomers = $2^2 = 4$

❖ إذا كان المركب لديه القدرة على عمل (meso) (أي أن المجموعات على المركزين متشابهه) فإن

No. of sterioisomers = $2^n$-1

والسبب لأنه إذا كان المركب meso فإن $\binom{R}{S}$ هو نفسه $\binom{S}{R}$

***Example:***

$CH_3-\overset{*}{C}H(Br)-\overset{*}{C}H(Br)-CH_3$

n = 2

no. of sterio isomers = $2^2 - 1 = 3$ $\begin{pmatrix} R & R & S & S \\ R & S & R & S \end{pmatrix}$

***Example:***

**How many stereoisomers are possible for 4,5-dibromo-2-hexene?**

a. 2 b. 3 c. 4
d. 8 e. no isomer, only one compound.

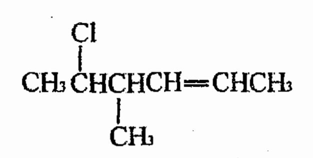
***Solution:***

**<u>The correct answer is (d)</u>**

| نلاحظ ان هذا المركب يمتلك (2 sterio centers) و C═C قادرة على عمل (cis, trans) |
|---|
| → **n=3** |
| → **no. of strio isomers = $2^3 = 8$** |

***Example:***

**What is the total number of stereoisomers which corresponds to this general structure:**




a) 4 b) 6 c) 8 d) 10 e) 12

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

***Example:***

**For the generalized structure $CH_3$ CHCl—$CH_2$-CHClCH3 there exists what number of stereoisomers?**

a) 2 b) 3 c) 4 d) 6 e) 8

***Solution:***

**<u>The correct anser is (b).</u>**

***Example:***

**How many chiral stereoisomers can be drawn for $CH_3$ CHClCHBr$CH_3$?**

a. 1 b. 2 c. 3 d. 4 e. 8

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

## 4/5 الكيميـــاء الفراغيـــة والتفاعـــلات الكيميائيـــة

## <u>Sterio Chemistry and Chemical Reactions</u>

**Addition of H – X to alkenes:**

**إضافة (HX) للألكينات**

في حال إضافة (HX) للألكين لم نكن نهتم للإتجاه وذكرنا أننا سوف نهتم للإتجاه لاحقاً.

في هذا النوع من التفاعلات نهتم للإتجاه فقط في حال تكون (Chiral center) بالنواتج

***Example:***

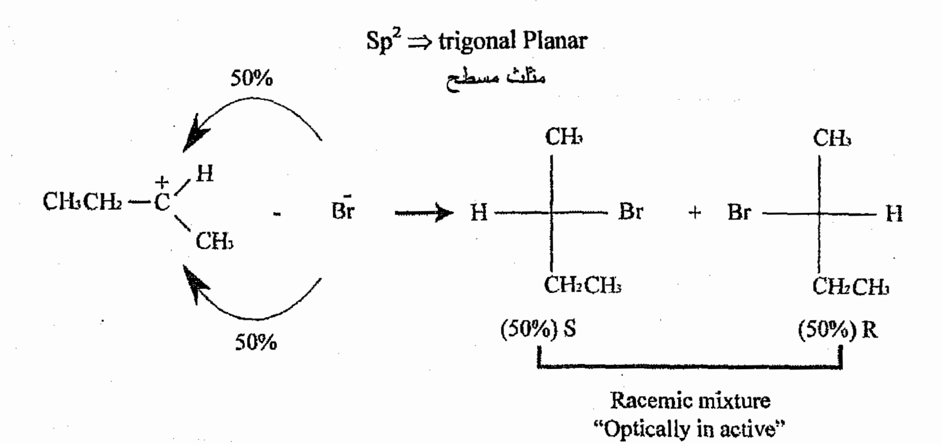
$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2\overset{*}{C}H(Br){-}CH_3$$

كما نذكر أن هذا التفاعل يحدث بخطوتين:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

Carbocation

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H{-}CH_3 = CH_3CH_2{-}\overset{+}{C}(H)(CH_3)$$



***Example:***

**A pair of enantiomers (racemate) results from which of these reactions?**

a. cyclopentene + dil. $KmnO_4$, $OH^-$ ⟶

b. trans-2-butene + $Br_2$ ⟶

c. 1-pentene + HCl ⟶

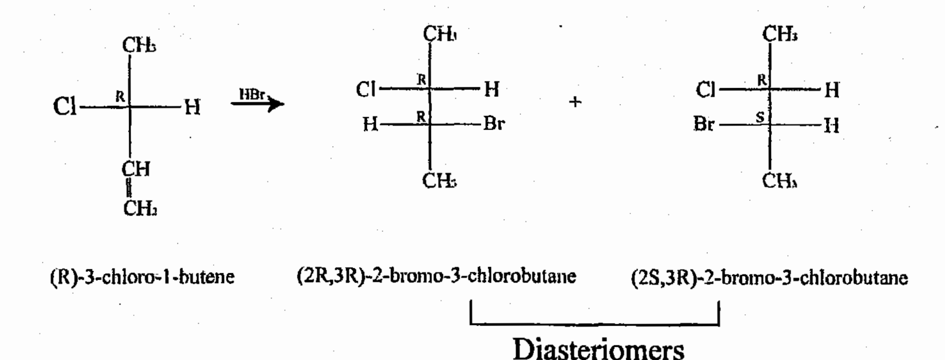
d. cis-2-butene + $H_2$ /pt ⟶

e. cyclobutene $\xrightarrow[NaHSO_3]{1.\ OsO_4}$

b)

***Solution:***

**The correct answer is (c)**




(R)-3-chloro-1-butene (2R,3R)-2-bromo-3-chlorobutane (2S,3R)-2-bromo-3-chlorobutane

Diasteriomers

*Example*:

نلاحظ وجود (Chiral center) قبل التفاعل لم يتغير وبقي كما هو، أما (Chiral center) الذي تكون بعد حدوث التفاعل فهو من يتغير.

كما ذكرنا سابقاً فإن ما يميز بين الـ two Enantiomers هو الـ Chiral Reagent كالتالي:

$$\begin{bmatrix} R \\ S \end{bmatrix} + R \longrightarrow \begin{bmatrix} R - R \\ S - R \end{bmatrix}$$

Pair of Enantiomers (not separable) غير قابلة للفصل — Chiral Reagent — Diasteriomers Products (Seperable) نستطيع الفصل بينهما

وبعد عملية الفصل نعيد كل مركب إلى وضعه الطبيعي بعكس التفاعل الماضي:

$$R - R \longrightarrow R + R$$

$$S - R \longrightarrow S + R$$

$$\begin{bmatrix} (R)\text{-lactic acid} \\ + \\ (S)\text{-lactic acid} \end{bmatrix} + (S)\text{-1-phenylethylamine} \longrightarrow \begin{bmatrix} (R,S)\text{ salt} \\ + \\ (S,S)\text{ salt} \end{bmatrix}$$

$CO_2H$, H, HO, $CH_3$ — (R)-lactic acid; $CO_2H$, HO, H, $CH_3$ — (S)-lactic acid; $NH_2$, $CH_3$, H, $C_6H_5$ — (S)-1-phenylethylamine; $CO_2^-$, H, HO, $CH_3$ / $\overset{+}{N}H_3$, $CH_3$, H, $C_6H_5$ — (R,S) salt; $CO_2^-$, HO, H, $CH_3$ / $\overset{+}{N}H_3$, $CH_3$, H, $C_6H_5$ — (S,S) salt

$$(R,S)\text{ salt} + HCl \longrightarrow (R)\text{-lactic acid} + (S)\text{-1-phenylethylammonium chloride}$$

$CO_2H$, H, OH, $CH_3$ — (R)-lactic acid; $\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$, $CH_3$, H, $C_6H_5$ — (S)-1-phenylethyl-ammonium chloride

## 5/5 أسئلة عامة على الوحدة

**An alkane which can exhibit optical activity is:**

a) Neopentane
b) Isopentane
c) 3-Methylpentane
d) 3-Methylhexane
e) 2,3-Dimethylbutane

***Solution:***

**The correct answer is (d).**

**The chiral compound among the following is:**

a) b) c) d) e)

نلاحظ أن فرع (d) هو الوحيد الذي يمتلك (steriocenter) وليس (meso).

**The correct answer is (d).**

**Indicate the relationship between each of the following pairs of structures (constitutional isomers, enantiomers, diastereomers, or same).**

$CH_2CH_3$ / $CH_2$ / $CH_3$–C(Br)(H) and $CH_2CH_3$ / $CH_2$ / Br–C(H)–$CH_3$

Enanteomers

$CH_3$ / H—C—$CH_3$ / $CH_3$—C—Br / H and $CH_3$ / $CH_3$—C—H / Br—C—$CH_3$ / H

Enantiomers

❖ نلاحظ وجود (sterio center) واحد فقط في هذه الرسمة والآخر للتمويه

Br / Cl–C(F)(H) and F / H–C(Cl)(Br)

Enantimers

H, Br, H, Br (cyclopropane) and H, Br, H, Br (cyclopropane)

meso meso

Same

Br / S $C_2H_5$—C—H / R H—C—Br / $C_2H_5$ and H / Br—C—$C_2H_5$ S / Br—C—H S / $C_2H_5$

meso

Diastereomers

**I and II are:**

| | |
|---|---|
| Newman projection (I): front: $CH_3$ (upper left), Cl (upper right), H (bottom); back: $CH_2CH_3$ (top) | Newman projection (II): front: H (upper left), H (upper right), $CH_2CH_3$ (bottom); back: $CH_2Cl$ (top) |
| (I) | (II) |

a) constitutional isomers.
b) enantiomers
c) non-superposable mirror images.
d) diastereomers
e) not isomeric.

***Solution:***

**The correct answer is (a).**

*) نلاحظ إختلاف نقاط الإتصال بين المركبين والشكل ثلاثي الأبعاد للتمويه فقط.

***Example:***

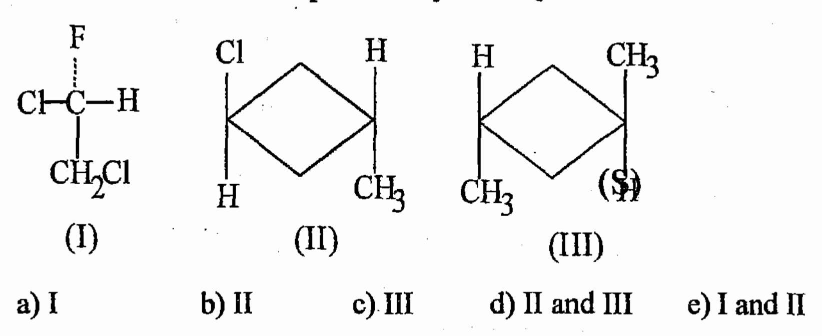
**Pair of enantiomers are:**

| (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) |
|---|---|---|---|---|
| Br (top, dashed); Br–C–Cl; $CH_2CH_3$ (bottom) | Br (top, dashed); Cl–C–Br; $CH_2CH_3$ (bottom) | H (top, dashed); $CH_3$–C–Cl; $CH_2CH_3$ (bottom) | $CH_2CH_3$ (top, dashed); $CH_3$–C–Cl; H (bottom) | $CH_2Cl$ (top, dashed); H–C–H; $CH_2CH_3$ (bottom) |

a) I, II and III, IV b) I, II c) III, IV d) IV, V e) None of these structures

**The correct answer is (c).**

**Which molecule has a plane of symmetry? "a chiral"**




a) I  b) II  c) III  d) II and III  e) I and II

**<u>The correct answer is (d).</u>**

**State whether the following pairs of compounds represent Enatiomers, Diastereomers, Constitutional isomers, or Identical (represent the same molecule).**

1. (R) $CH_3-\underset{OH}{\overset{COOH}{C}}-H$ and (R) $HOOC-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3$ ______ same. ______

2. (S) / (R): $H-C-Br$ over $H-C-Cl$, with $CH_3$ at top and bottom; and (S) / (R): $Cl-C-CH_3$ over $Br-C-CH_3$, with H at top and bottom ______ Enamtiomers. ______

```
     (S) CH3              (S) H
         |                    |
2.   H - C - Br    and   Cl - C - CH3
         |                    |
     H - C - Cl          Br - C - CH3
         |                    |
     (R) CH3              (R) H
```

ملاحظة: إنتبه إلى مواقع ارتباط الذرات

3. (S) H ► C ◄ COOH, (S) HOOC ► C ◄ H (with OH above and OH below) and H ► C ◄ COOH, H ► C ◄ COOH (with OH above and OH below) meso — diasterisomers.

4. (S) Br, $CH_3$, H, OH on C and (R) H, OH, Br, $CH_3$ on C — Enantiomers

5. Cl (cis) Cl and Cl trans Cl — diasteriomers.

**Which isomer of 1,3-dimethylcyclopentane has a plane of symmetry?**

a. The cis isomer
b. The trans isomer
c. Both cis and trans
d. Neither isomer has a plane of symmetry
e. You can not determine

***Solution:***

**The correct answer is (a)**

| **has a plane of symmetry ← achiral ← (meso) لأن هذا المركب هو** |
|---|

**One of the followings is optically inactive**

a) 2–chloropropane
b) (2R, 3R)-2,3-butanediol
c) 3-chlorohexane
d) 2-pentanol

**The correct answer is (a)**

What is the total number of stereoisomers that can exist for the following molecule?

$$CH_3CH(Br)CH(Br)CH(CH_3)CH{=}CHC(CH_3){=}CH_2$$

a.2 b.4 c.8 d.16

**The correct answer is (d)**

Which compound has R configuration?

a. HO, $H_3C$, H, C≡N

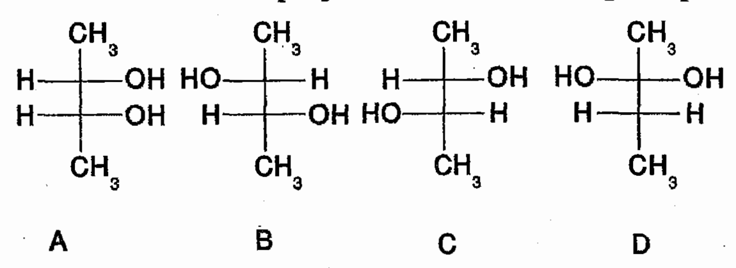
b. HO, $H_3C$, $NH_2$, COOH

c. HC≡C, Cl, $CH_3$, phenyl

d. H, COOH, CH=$CH_2$, isopropyl

**The correct answer is (d)**

Consider the Fischer projection of the following compounds:



**Which are enantiomers?**

a. A&B    b.A&C    c.B&C    d.C&D

**The correct answer is (c)**

**Which compound is optically inactive?**

a.    b.

c.    d.

**The correct answer is (b)**

**If a solution of a compound (30.0g/100mL of solution) has a measured rotation of +15° in a 2 dm tube, the specific rotation is:**

d. +7.5°    c. +15°    b. +25°    a. +50°

**The correct answer is (b)**

**Which of the following structures represents a meso-compound?**

I II III

a. I&II b.I&III c.II&III d.III only e. II only

**<u>The correct answer is (b)</u>**

# الوحدة السادسة
# Chapter Six

# مركبات الهالوجينات العضوية
# (تفاعلات الاستبدال والحذف)

# Organic Halogen Compounds

**(Substitution and Elimination Reactions)**

## Nucleo Phile ( Nu: ) (المحب للنواة) 1/6

هو أيون أو جزيء يحمل شحنة سالبة أو متعـــادل بحيـــث يمتلـــك أزواج منفـــردة مـــن الالكترونات.

**ملاحظة:**

أي جزئ متعادل يحتوي إحدى الذرات التالية: (S, P, N, O) يكون (Nu).

***Example:***

$OH^-$, $OR^-$, $CN^-$, $HS^-$, $H_2\ddot{O}$ , $H\ddot{O}R$, $\ddot{N}H_3$, ….

***Example:***

**Which of the following is *not* a nucleophile?**

a) $H_2O$ b) $CH_3O^-$

c) $NH_3$ d) $NH_4^+$

e) All are nucleophile.

***Solution:***

**The correct answer is (d).**

### 2/6 تفاعـــل الاستبـــدال النيكليوفيلـــي

## Nucleophilic Substitution Reactions

$$Nu:^- + R-X \longrightarrow R-Nu + X^-$$

| Nuckophile | Substrate (alkyl halide) هاليد الألكيل | Product الناتج | Leaving group المجموعة المغادرة |
|---|---|---|---|

***Example:***

$$OH^- + CH_3Br \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

$$HS^- + CH_3CH(Cl)CH_3 \longrightarrow CH_3CH(SH)CH_3 + Cl^-$$

$$CN^- + \text{C}_5\text{H}_9\text{Br (cyclopentyl bromide)} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{CN} + Br^-$$

**ملاحظة:**

إذا كان النيكليوفيل (Nu:) متعادل (neutral) ويمتلك ذرة هيدروجين فإننا نزيل H قبل إرتباطه.

***Example:***

$$H_2O + \text{C}_5\text{H}_9\text{Br} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{OH} + Br^-$$

(Nu:)
(Neutral)

$$NH_3 + CH_3CH(Cl){-}CH_3 \longrightarrow CH_3CH(NH_2){-}CH_3 + Cl^-$$

(Nu:)
(Neutral)

$$N(CH_3)_3 + \text{C}_5\text{H}_9\text{Br} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9\overset{+}{N}(CH_3)_3 \; Br^-$$

(Nu)
(Neutral)

ولا يمتلك H متصلة بالنيتروجين

Quaternary ammounium salt

ملح الأمونيا الرباعي

❖ اذا كان النيوكليوفيل متعادل ولا يمتلك (H) فإننا نقوم بربطه كما هو مع وضع شحنة موجبة عليه.

$$(CH_3)_2S + CH_3\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}H\,CH_3 \rightarrow CH3 - \overset{\overset{+}{S}(CH_3)_2}{\overset{|}{C}H} - CH3 + Br^-$$

***Example:***

$$CH_3C\equiv C\!: + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2 - C\equiv C - CH_3 + Br^-$$

وكما مر معنا سابقاً

$$CH_3C\equiv CH + NH_2^- \longrightarrow \underbrace{CH_3C\equiv C\!:^-}_{(Nu:^-)}$$

⇐ نستطيع تحضير الكاين بسلسلة أطول من الكاين بسلسلة قصيرة.

***Example:***

Prepare 2-heptyne from 1-propyne?

$$\underset{\text{3 Carbons}}{CH_3C\equiv CH} \longrightarrow \underset{\text{7 Carbons}}{CH_3C\equiv C - CH_2CH_2CH_2CH_3}$$

**نلاحظ أنه ينقصنا (4) ذرات كربون للوصول للناتج المطلوب لذلك نقوم بإضافتها ، وهذا هو التفاعل الوحيد الذي يمكننا من زيادة طول سلسلة الكربون في هذه المادة.**

***Solution:***

$$CH_3C\equiv CH + NH_2^- \longrightarrow CH_3C\equiv C\!:^- + NH_3$$

$$CH_3C\equiv C\!:^- + CH_3CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3C\equiv C - CH_2CH_2CH_2CH_3$$

***Example:***

Write complete equations for the following Nucleophilic Substitution Reactions:

أكتب المعادلة الكاملة لتفاعلات الاستبدال النيكليوفيلي التالية:

a) $Na^{+}\ OH^{-}\ +\ CH_3CH_2CH_2Br$

b) $(CH_3CH_2)_3\ N:\ +\ CH_3CH_2CH_2Br$

c) $Na^{+}\ SH^{-}\ +$ $C_6H_5-CH_2Br$

***ملاحظة:***

**في حال وجود ( Na أو K) فخذ منها ويكون الطرف الثاني سالب وهو الـ (Nu)**

***Example:***

**~~Na~~OH = $\overline{OH}$**        **, ~~K~~OCH$_3$ = $\overline{\ }OCH_3$**

***Solution:***

a) $CH_3CH_2CH_2OH$

b) $(CH_3CH_2)_4\ N^{+}Br^{-}$

c) $C_6H_5-CH_2SH$

***Example:***

Write complete equations for the preparation of each of the following compounds:

أكتب المعادلة اللازمة لتحضير كل من المركبات التالية:

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

b) $(CH_3)_2CHCH_2—C{\equiv}N$

c) $(CH_3CH_2CH_2)_3\,N$

d) $(CH_3CH_2)_3S^+Br^-$

e) $CH_2=CH-CH_2-I$

f) $CH_3CH_2CH_2-OCH_3$

***Solution:***

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + OH^- \longrightarrow$

b) $(CH_3)_2\,CHCH_2Br + {}^-C{\equiv}N \longrightarrow$

c) $(CH_3CH_2CH_2)_2\,NH + CH_3CH_2CH_2\,Br \longrightarrow$

d) $CH_3CH_2Br + (CH_3CH_2)_2\,S \longrightarrow$

e) $CH_2=CH-CH_2-Cl + I^- \longrightarrow$

f) $CH_3CH_2CH_2-Cl + {}^-OCH_3 \longrightarrow$

We have two mechanisms for Nucleophilic Substitution Reactions($SN_2$, $SN_1$)

يوجد لدينا ميكانيكيتين لحدوث تفاعل الإستبدال النيكليوفيلي وهما ($SN_2$, $SN_1$)

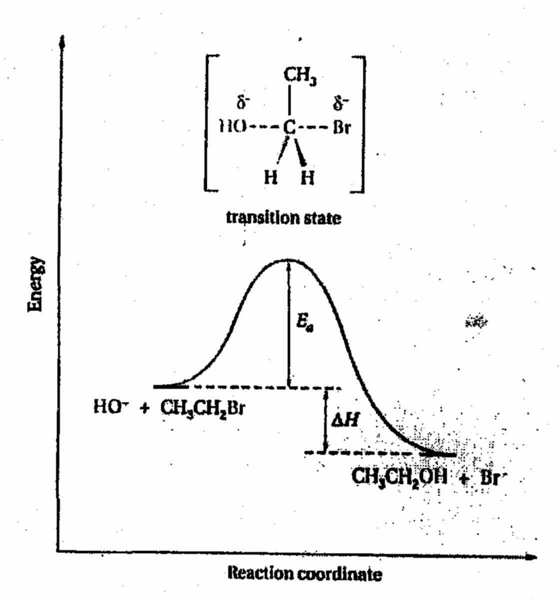
وسوف ندرسهما بالتفصيل:

## 1) $SN_2$ :

- ❖ وهي إختصار لـ (Nucleophilic Substitution bi molecular)
وهو تفاعل الإستبدال النيكليوفيلي ثنائي الجزئيات.

- ❖ التفاعل يحدث بخطوة واحدة فقط.

$$Nu\colon + R-X \longrightarrow Nu-R + X^-$$




Rate= K [R–X] [Nu: ⁻]

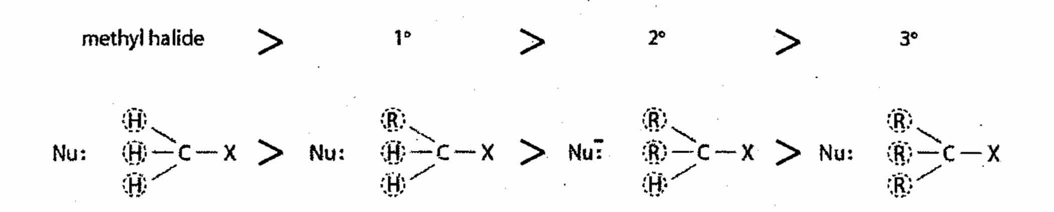
⇐ لدينا تفاعل من الدرجة الثانية" we have second order reaction "

لذلك أسمينا التفاعل $SN_2$.

⇒ Rate of $SN_2$ Reaction depends on Both [R—X] and [Nu: ⁻]
"concentration and strength "

مهم

سرعة تفاعل $SN_2$ تعتمد على كل من[R – X] و [Nu: ⁻] "
تركيزهم وقوتهم"




←

Stearic Factor "hindrance factor" ↓

معامل الإعاقة أو المعامل الحجمي

⇒ Rate of $SN_2$ Reaction ↑

H = small group (مجموعة صغيرة).

R = Bulky group (مجموعة كبيرة).




❖ $SN_2$ make inversion in the configuration.

$SN_2$ يعمل إنعكاس بالتوزيع.

❖ أي أن ال (Nu:) دائما يأتي من الجهة المقابلة لـــ (X) لذلك ينعكس الإتجاه ونهتم بهذه الحالة فقط إذا كان للإتجاه أهمية وهي في حالة (cis,trans) or (R,S).

***Example:***

$$SH^- + H-\underset{CH_2CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Br \xrightarrow{SN_2} HS-\underset{CH_2CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-H + Br^-$$

(S) (R) inversion

$CN^- +$ (cis: Cl, $CH_3$ cyclopentane) $\xrightarrow{SN_2}$ (trans: CN, $CH_3$ cyclopentane) $+ Cl^-$

cis trans (انعكاس) (inversion)

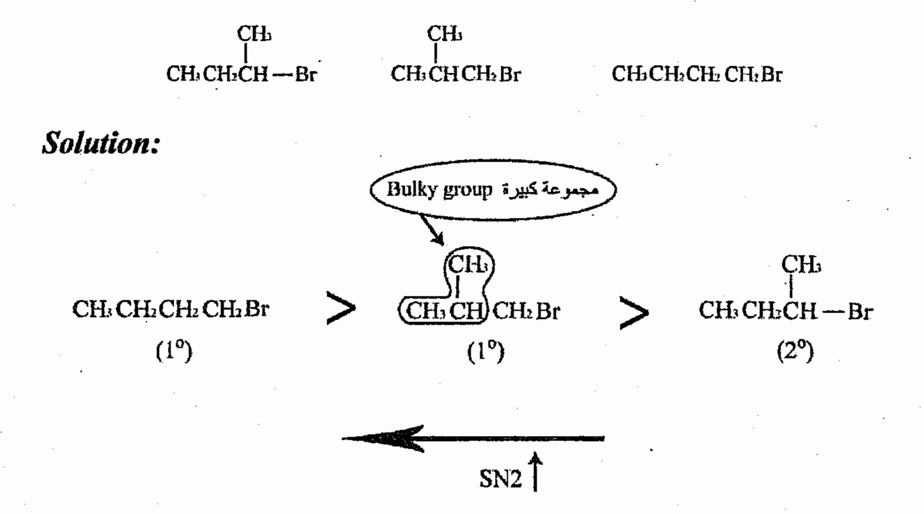
$I^- +$ (trans: Br, $CH_3$ cyclohexane) $\xrightarrow{SN_2}$ (cis: I, $CH_3$ cyclohexane) $+ Br^-$

(trans) cis (inversion)

***Example:***

Arrange the following compounds in order of decreasing $SN_2$ reactivity toward sodium ethoxide?

رتـب المركبـات التاليـة تنازليـا حسـب تفاعـل $SN_2$ مـع إيثـانوات الصـوديوم $(CH_3CH_2O^- Na^+)$؟




***Solution:***

**ملاحظة:**

في حال كان المركبين يمتلكان نفس الرتبة فإن المركب الذي يمتلك أصغر مجموعة (أقل تفرع) تكون له سرعة حسب تفاعل (SN2)

***Example:***

**In SN2 reaction, the 2 stands for:**

a. two steps mechanism of the reaction
b. two products in the reaction
c. two intermediates in the reaction
d. two reactant in the reaction
e. two molecules involved in the slowest step.

***Solution:***

**The correct answer is (e)**

**SN2 لا يمتلك غير خطوة واحدة فقط وتكون هي نفسها الخطوة البطيئة (slow step)**

**وكما نعلم فان هذه الخطوة البطيئة تتضمن (Nu:⁻ and R —— X)**

***Example:***

**Draw the transition state of the following reaction:**

$$NaSH + \underset{C_2H_5}{\overset{H_3C}{H\cdots C}}-Br \longrightarrow HS-\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{C\cdots H}} + NaBr$$

**the answer is:**

$$\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HS\cdots C \cdots Br \\ H \quad C_2H_5 \end{array} \right]$$

***Example:***

**Which of the following reactions proceeds with inversion of configuration?**

a) $S_N1$ b) $S_N2$ c) $E_1$ d) $E_2$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

*Example:*

**What product(s) would you expect to obtain from the following <u>SN₂</u> reaction?**

H H CH3 Br (cyclohexane) + $CH_3O^-$ ⟶ ?

I: H, H / $CH_3$, $OCH_3$ — II: H, $OCH_3$ / $CH_3$, H — III: $CH_3O$, H / H, Br

a. I b. II c. An equimolaramixtre of I and II d. III

❖ لاحظ أن السؤال حدد نوع ميكانيكية التفاعل.

*Solution:*

**<u>The correct answer is (b).</u>**

*Example:*

**Which of the following statements is <u>not</u> true of an $S_N2$ reaction of (R)-2-bromobutane with hydroxide ion?**

a) Doubling the hydroxide ion concentration would double the rate of the reaction (Assume that all other experimental conditions are unchanged).

b) The reaction would occur with inversion of configuration.

c) Doubling the concentration of (R)-2-bromobutane would double the rate of the reaction. (Assume that all other experimental conditions are unchanged).

d) The reaction would occur with complete racemization.

*Solution:*

**<u>The correct answer is (d)</u>**

## 2) SN1 :

وهـــي إختصـــار لتفاعـــل إســـتبدال نيكليـــوفيلي أحـــادي الجـــزيء "Nucleophilic substitution mono molecular".

❖ هذا التفاعل يحدث بخطوتين:

a) $R-X \xrightarrow{slow} R^+ + X^-$

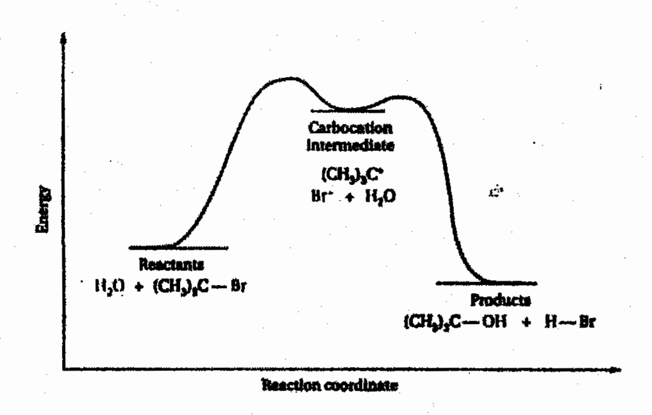
هذه هي الخطوة البطيئة وهي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ككـل " Determining" Rate Step.

b) $R^+ + \ddot{Nu}: \xrightarrow{fast} R-Nu$

***Example:***

a) $(CH_3)_3C-Br \xrightarrow{slow} (CH_3)_3C^+ + Br^-$

b) $(CH_3)_3C^+ + H_2O \xrightarrow{fast} (CH_3)_3COH$




Rate = K[R–X]

❖ لدينا هنا تفاعل من الدرجة الأولـــى "First order Reaction" لـــذلك نســـمي التفاعل $SN_1$.

❖ نلاحظ أن سرعة التفاعل ($SN_1$) تعتمد على تركيز وقـــوة [R-X] فقـــط، ولا يعتمد على [$Nu:^-$] بأي شكل "لا قوته ولا تركيزه".

$SN_1$ Reaction depends only on the strength and concentration of [R-X], and independent on [$Nu:^-$].

❖ يكون إرتباط ال [$Nu:^-$] بأيون الكربون الموجب (Carbocation) كالتالي:

50%

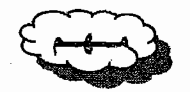
$\bar{Nu}:$ —$\overset{+}{C}$

50%

SP2 ⟶ trigonal planar

مثلث مسطح

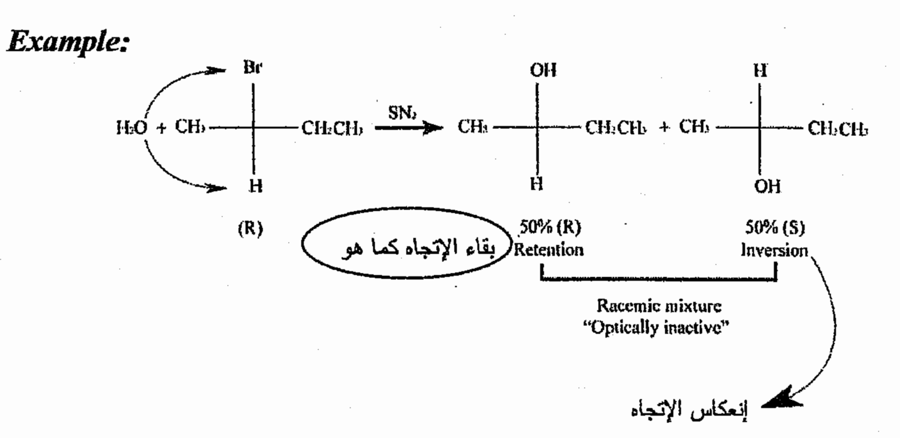
وهــذا يعطينـــا ((Racemic mixture 50%(R) + 50%(S)) فـــي حـــال تكـــون (chiral center) بالنواتج.




⇒ $SN_1$ make Racemization

❖ أي أن الـــ ($Nu:$) يرتبط من جهتين، الجهة المعاكسة لـــ (X) (inversion)، ونفس الجهة التي تقع فيها (X) (Retention)

***Example:***



***Example:***

$$CH_3OH + \text{(cis) 1-bromo-2-methylcyclopentane} \xrightarrow{SN_1} \text{(cis) Retention} + \text{(trans) Inversion}$$

***Example:***

$$H_2O + \text{(trans) Cl, CH}_3\text{ cyclohexane} \xrightarrow{SN_1} \text{(trans) Retention} + \text{(cis) inversion}$$

❖ سرعة تفاعل ($SN_1$) تعتمد على سرعة الخطوة البطيئة وهي التي تتضمن تكون أيـــون الكربـــون الموجـــب (carbocation)، لـــذلك كلمـــا زاد إســـتقرار الـــ carbocation فإن سرعة تفاعل $SN_1$ ستزداد.

Stability of carbocation $\uparrow \Rightarrow SN_1 \uparrow$

$$R'R''RC^+ \; (3^\circ) > R'RHC^+ \; (2^\circ) \approx -C{=}C-C^+ \; (\text{allyl}) \approx C_6H_5-C^+ \; (\text{Benzyl}) > RH_2C^+ \; (1^\circ) > H_3C^+ \; (\text{methyl})$$

Stability of carbocation $\uparrow \Rightarrow SN_1 \uparrow$

***Example:***

Which of the following compounds will react faster with methanol by ($SN_1$)?

من في هذه المركبات التالية سوف يتفاعل أسرع مع الميثانول ($CH_3OH$) حسب تفاعل ($SN_1$) ؟

a) $CH_3CH_2C(CH_3)_2Br$ or $CH_3CH_2CH(CH_3)Br$

b) $CH_3CH_2CH_2Br$ or $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$

***Solution:***

a) $CH_3CH_2C(CH_3)_2{-}Br$ (3°) > $CH_3CH_2CH(CH_3)Br$ (2°)

b) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ (allyl) > $CH_3CH_2CH_2Br$ (1°)

**Factors affecting on the rate of $SN_1$ and $SN_2$ Reactions:**

**عوامل تؤثر على معدل سرعة كل من تفاعل $SN_1$ و $SN_2$ :**

يوجد لدينا أربع عوامل تؤثر على سرعة كل من $SN_1$ و $SN_2$ وهي:

**1) nature of the substrate "alkyl halide"**

**(طبيعة هاليد الألكيل).**

a) in $SN_2$ reaction

methyl halide > 1 > 2 > 3 .

b) in $SN_1$ reaction

3 > 2 ≈ allyl ≈ Benzyl > 1 > methyl

❖ دائما الـ ( 1°+methyl) تتفاعل حسب $SN_2$ بتفاعلات الإستبدال ماعدا (exception).

neo pentyl halide

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-X$$

❖ بالرغم من أنه (1°) لكنه يتفاعل حسب ($SN_1$) وذلــك لكبــر حجــم المجموعة المرتبطة بذرة الكربون.

❖ دائما الـ (3°) يتفاعل حسب ($SN_1$)

ملاحظة هامة:

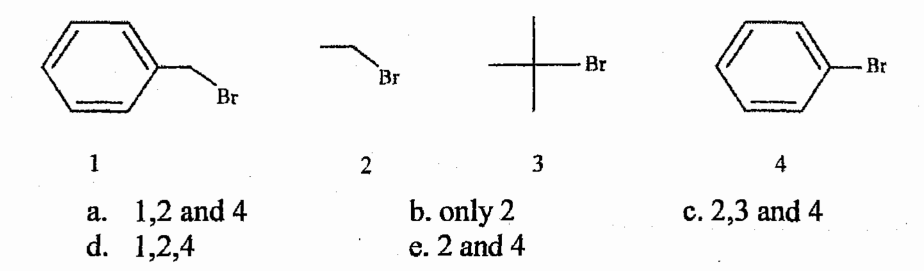
Vinyl halide $-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-X$

phenyl halide $C_6H_5-X$

لا تتفاعل حسب SN1 أو SN2

***Example:***

**which of the following compounds will <u>not</u> undergo SN1 mechanism?**




a. 1,2 and 4 b. only 2 c. 2,3 and 4

d. 1,2,4 e. 2 and 4

***Solution:***

**<u>The correct answer is (e)</u>**

لأن الرقم 2 يكون (1° alkyl halide) ورقم 4 (phenyl halide) وكلاهما لا يتفاعل حسب (SN1)

***Example:***

**Which alkyl halide would be most reactive in an $S_N2$ reaction?**

(1) $C_6H_5-CH_2CH_2CH_2Br$

(2) $C_6H_5-CH_2CH(Br)CH_3$

(3) $C_6H_5-C(CH_3)_2-CH_2Br$

(4) $C_6H_5-C(Br)(CH_3)-CH_3$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (1).</u>**

***Example:***

**Arrange the following halides from the most to the least reactive in $S_N1$ reaction:**

I II III IV

a. III>IV>II>I b. II>I>IV>III c. IV>II>III>I d. II>I>IV>III

***Solution:***

<u>**The correct answer is (b).**</u>

***Example:***

**Which $S_N2$ reactions will occur most rapidly in aqueous acetone solution? Assume concentration and temperature are same in each instance.**

a. $OH^- + CH_3 - Cl \longrightarrow CH_3 - OH + Cl^-$

b. $OH^- + CH_3CH_2 - Cl \longrightarrow CH_3CH_2 - OH + Cl^-$

c. $OH^- + (CH_3)_2CH - Cl \longrightarrow (CH_3)_2CH - OH + Cl^-$

d. $OH^- + (CH_3)_3C - Cl \longrightarrow (CH_3)_3C - OH + Cl^-$

***Solution:***

<u>**The correct answer is (a).**</u>

***Example:***

**Which alkyl halide would you expect to undergo an $S_N2$ reaction most slowly?**

a. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$

b. $CH_3CHCH_2CH_2Cl$ (with $CH_3$ on the second carbon)

c. $CH_3CH_2CHCH_2Cl$ (with $CH_3$ on the third carbon)

d. $CH_3CCH_2Cl$ (with two $CH_3$ groups on the second carbon)

e. $CH_3CH_2CH_2CHCl$ (with $CH_3$ on the fourth carbon)

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

❖ **فرع (d) وهو (neopentyl halide) يعامل معاملة الـ(3°).**

***Example:***

**Which alkyl halide would be most reactive in an $S_N2$ reaction?**

Br Br Br Br Br

I II III IV V

***Solution:***

**<u>The correct answer is (I)</u>**

## 2) Strength and concentration of Nucleophile:
## قوة وتركيز النيكليوفيل:

Strength of Nucleophile قوة النيكليوفيل

1) دائما ال -ve > neutral

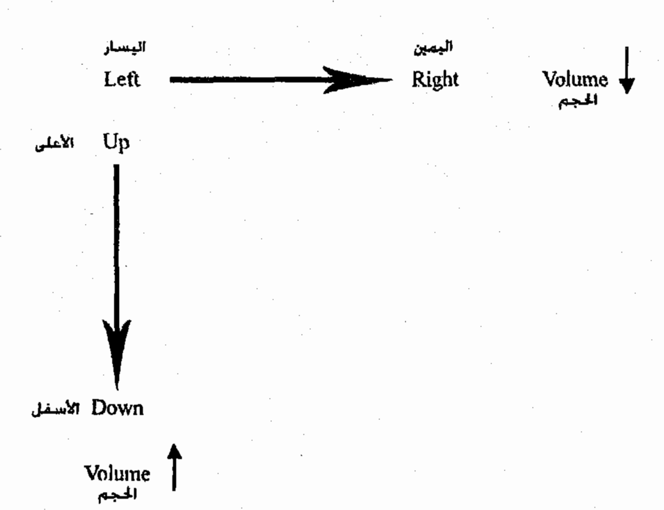
a) $OH^- > H_2O$

b) $HS^- > H_2S$

c) $RO^- > ROH$

2) (عند تشابه الشحنة) كلما زاد حجم الـ $Nu^-$: زادت قوته.

❖ ونتذكر من الجدول الدوري:



***Example:***

$HS^- > OH^-$ (لأن $S > O$)

$RO^- > OH^-$ (لأن $R > H$)

$PH_3 > NH_3$ (لأن $P > N$)

> ❖ ملاحظة
>
> $RCO_2^-$ هو أضعف نيكليوفيل يحمل شحنة سالبة.

a) $SN_2$:-

Rate = K[R—X] [Nu:⁻]

يعتمد تفاعل ($SN_2$) على تركيز وقوة النيكليوفيل

$[Nu:^-] \uparrow \Rightarrow SN_2 \uparrow$

Strength of Nu: $\uparrow \Rightarrow SN_2 \uparrow$

قوة النيوكليوفيل

لذلك فإن تفاعل ($SN_2$) يفضل نيكليوفيل قوي" -ve Nucleophile strong Nucleophile ".

b) $SN_1$:

Rate = K[R—X]

لا يعتمد تفاعل ($SN_1$) على النيكليوفيل بأي شكل لكنه يفضل النيكليوفيل الضعيف "weak Nucleophile" والذي يكون متعادل الشحنة "neutral" وأكثر ما نستخدمه هو " $RCO_2H$, ROH, $H_2O$".

*Example:*

**one of the following reagents is considered as a strong nucleophile:**

a. $CH_3CH_2O^-$
b. $(CH_3)_3C^+$
c. $NO_2^+$
d. $CH_3CH_2OH$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a)</u>**

*Example:*

**which of the following is the strongest nucleophile?**

a. $CH_3COONa$
b. NaOH
c. $H_2S$
d. $CH_3SNa$
e. $CH_3ONa$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d)</u>**

*Example:*

**Which ion is the strongest nucleophile in an aprotic solvent such as dimethylsulfoxide?**

a) $I^-$ b) Br c) $Cl^-$ d)$F^-$ e) These are all equal.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

***Example:***

**Select the strongest nucleophile for an $S_N2$ reaction?**

a) $H_2O$ b) $CH_2CH_2OH$ c) $CH_3CO_2^-$
d) $HO^-$ e) $CH_3CH_2O^-$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (e)</u>**

***Example:***

**Which is the weakest nucleophile in polar aprotic solvents?**

a) $I^-$ b) $Br^-$ c) $Cl^-$ d) $F^-$

Note: in aprotic solvent $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$
in protic solvents $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ←

strength of $Nu^-$ ↑

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a).</u>**

- **عزيزي الطالب إنتبه، السؤال يطلب ترتيب هذه الأيونات كنيوكليوفيل (:Nu) وليس كمجموعة مغادرة.**

**3) The solvent: "المذيب"**

سوف ندرس في هذه الوحدة نوعين من المذيبات وهما:

<u>a) Protic Solvent:</u>
Polar solvent with Hydrogen Bonding "N,O,F with H".
مذيب قطبي يمتلك رابطة هيدروجينية

***Example:***

$H_2O$, $NH_3$, $CH_2CO_2H$, $CH_3OH$…

b) Aprotic solvent:

Polar or non polar solvent without hydrogen bonding.
مذيب قطبي أو غير قطبي لا يمتلك رابطة هيدروجينية

***Example:***

$CH_3COCH_3$ (C=O), $CCl_4$, DMSO, HMPA, DMF, benzene, ……….

- SN₁ prefer protic solvent like "$H_2O$, ROH, $RCO_2H$".
  تفاعل $SN_1$ يفضل مذيب (Protic)

- $SN_2$ Prefer aprotic solvent like DMSO, HMPA, DMF….
  تفاعل $SN_2$ يفضل مذيب (aprotic)

***Example:***

**Which is *not* a polar aprotic solvent?**

a. $H_3C-C(=O)-CH_3$  b. $CH_3CN$  c. $CH_3OH$  d. $H-C(=O)-N(CH_3)_2$  e. $H_3C-S(=O)-CH_3$

**Solution:**

**The correct answer is (c)**

## 4) nature of leaving group:

## طبيعة المجموعة المغادرة

- Basicity ↓ ⇒ good leaving group↑.

كلما قلت القاعدية للجزيء فإنه يصبح مجموعة مغادرة أفضل.

***Example:***

$I^-$, $Br^-$ , $Cl^-$, $H_2O$, —OTs (Tosylate) , —OMs (Myselate)

- Basicity ↑ ⇒ Bad leaving group

كلما ازدادت القاعدية للجزيء فإنه يصبح مجموعة مغادرة سيئة " لا تغادر وبذلك لا يحدث تفاعل".

حفظ

$H:^-$, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}:^-$, $NH_2^-$, $OH^-$, $OR^-$

حفظ

$CF_3-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}}-O^-$ > —OTs > —OMs > $I^-$ > $Br^-$ > $Cl^-$ > $F^-$ > $OH^-$, $H:^-$, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}:^-$, $NH_2^-$, $RO^-$

Triflate anion

←

good leaving group ↑

Both $SN_1$ and $SN_2$ ↑

- كل من ($SN_1$، $SN_2$) تعتمد على طبيعة المجموعة المغادرة (leaving group) فكلما غادرت المجموعة بشكل أسرع كلما زادت سرعة التفاعل ($SN_1$ Or $SN_2$).
- أي تفاعل يتضمن خروج مجموعة مغادرة سيئة فهو تفاعل غير قابل للحدوث (unlikly to occure).

***Example:***

$CN^- + CH_3OH \not\rightarrow CH_3-CN + OH^-$

$OH^-$ ↓ Bad L.G.

***Example:***

**The <u>best</u> leaving group among the following is:**

a. $F^-$ b. $Br^-$ c. $HO^-$ d. $I^-$ e. $CH_3^-$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d)</u>**

***Example:***

**Which nucleophilic substitution reaction is not likely to occur?**

a) $I^- + CH_3CH_2—Cl \longrightarrow CH_3CH_2—I + Cl^-$

b) $I^- + CH_3CH_2—Br \longrightarrow CH_3CH_2—I + Br^-$

c) $I^- + CH_3CH_2—OH \longrightarrow CH_3CH_2—I + OH^-$

d) $CH_3O^- + CH_3CH_2—Br \longrightarrow CH_3CH_2—OCH_3 + Br^-$

e) $OH^- + CH_3CH_2—Cl \longrightarrow CH_3CH_2—OH + Cl^-$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c).</u>**

***Example:***

**Which $SN_2$ reaction will occur most rapidly in a mixture of water and ethanol?**

a) $CN^- + CH_3CH_2—Br \longrightarrow CH_3CH_2—CN + Br^-$

b) $CN^- + CH_3CH_2—I \longrightarrow CH_3CH_2—CN + I^-$

b) $CN^- + CH_3CH_2—F \longrightarrow CH_3CH_2—CN + F^-$

c) $CN^- + CH_3CH_2—Cl \longrightarrow CH_3CH_2—CN + Cl^-$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

***Example:***

**Which of the following is *not* a good leaving group?**

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

***Example:***

**Which $S_N2$ reaction will occur most rapidly in a mixture of water and ethanol?**

a) $I^- + CH_3CH_2-Br \longrightarrow CH_3CH_2-I + Br^-$
b) $I^- + CH_3CH_2-Cl \longrightarrow CH_3CH_2-I + Cl^-$
c) $I^- + CH_3CH_2-F \longrightarrow CH_3CH_2-I + F^-$

d. $I^- + CH_2{=}CH-Br \longrightarrow CH_3CH_2-I + Br^-$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a)</u>**

**دائماً في هذا النوع من الأسئلة يجب التركيز على الاختلاف بين المعادلات وهو في هذا السؤال من حيث المجموعة المغادرة (leaving group)، وفرع (d) لا يتفاعل أصلا لأنه (vinyl).**

***Example:***

**Which of the following is the poorest leaving group?**

a) $H^-$  b) $Cl^-$  c) $H_2O$  d) $R{-}SO_2{-}O^-$  e) $RO{-}SO_2{-}O^-$

***Solution:***

**The correct answer is (a).**

**Elimination reactions "Dehydro halogenations":**
**تفاعـــلات الحـــذف "إزالــة HX"**

$$-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{X}{C}- + B{:}^- \xrightarrow{\text{Base}} >C=C< + HB + X^-$$

قاعدة
Base

***Example:***

$$CH_3\overset{Br}{C}HCH_3 + OH^- \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O + Br^-$$

ويوجد لدينا ميكانيكيتين لحدوث تفاعلات الحذف وهما ($E_2$,$E_1$) "سوف ندرسهما بشكل مختصر وليس بشكل مفصل مثل $SN_2$, $SN_1$".

**1) $E_2$:**

"مثل تفاعل $SN_2$ تقريبا"

يحدث هذا التفاعل بخطوة واحدة فقط.

$$B{:}^- + -\overset{H}{C}-\underset{X}{C}- \longrightarrow >C=C< + H{-}B + X^-$$

وبذلك يكون

$1 > 2 > 3$

$\longleftarrow$ $E_2 \uparrow$

ولا نذكر الـ methyl هنا لأن لا قدرة له على عمل تفاعلات حذف "بسبب إمتلاكه لذرة كربون واحدة فقط"

**2) E1 :**

"مثل تفاعل $SN_1$ تقريبا"

يحدث هذا التفاعل بخطوتين.

1) $-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow{Slow} -\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{+}{\overset{|}{C}}- \quad + \quad X^-$

2) $-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{+}{\overset{|}{C}}- \quad + \quad :B^- \xrightarrow{Fast} \;>C=C< \quad + \quad HB$

وبذلك يكون

$3 > 2 > 1$

$\longleftarrow$ $E_1 \uparrow$

الآن سوف أقوم بعمل ملخص كامل لتفاعلات هذه الوحدة ويجب التركيز جيدا:

<u>ملاحظة:</u> (E1, SN1) تتضمن تكون أيون الكربون الموجب (carbocation)

**1) methyl halide**

$H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-X$

دائما وأبداً يتفاعل الميثيل حسب $SN_2$ فقط:

***Example:***

$$CH_3Br + OH^- \xrightarrow{} \underset{SN_2}{CH_3OH} + Br^-$$

$$CH_3Cl + SH^- \xrightarrow{} \underset{SN_2}{CH_3SH} + Cl^-$$

## 2)Primary alkyl halide (1 )

$$R-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-X$$

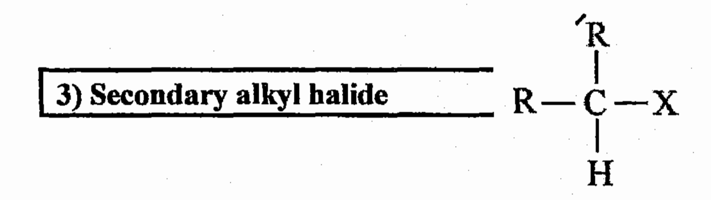
دائما تفاعل ال ($1^o$) مع أي شيء يعطي:—

| $SN_2$ | + | $E_2$ |
|---|---|---|
| major | | minor |
| رئيسي | | فرعي |

إلا مع ($ter$ Butoxide $(CH_3)_3CO^-$) فإنه يعطي :

| $E_2$ | + | $SN_2$ |
|---|---|---|
| major | | minor |

***Example:***



$$CH_3CH_2CH_2Br + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH{=}CH_2$$

(1°) — $SN_2$ major — $E_2$ minor

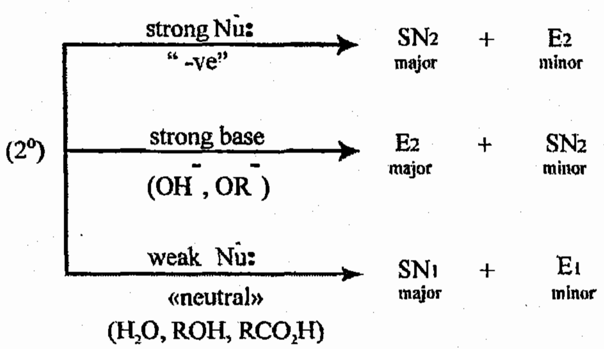
$$CH_3CH_2CH_2Br + {}^-O-C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3CH_2CH_2O-C(CH_3)_3$$

(1°) — ter butoxide — $E_2$ major — $SN_2$ minor

## 3) Secondary alkyl halide

$$R-\underset{H}{\overset{R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-X$$

يوجد لدينا ثلاث حالات:



(2°)

- strong Nu: "-ve" → $SN_2$ major + $E_2$ minor
- strong base $(OH^-, OR^-)$ → $E_2$ major + $SN_2$ minor
- weak Nu: «neutral» $(H_2O, ROH, RCO_2H)$ → $SN_1$ major + $E_1$ minor

*) **ملاحظة:**

عند التعامل مع ال($2^o$) فإن أي أيون سالب ($^-ve$) يكون بينكليوفيك قوي ($Strong\ Nu:^-$) ما عدا ($OH^-, OR^-$) فإننا نعاملها على أنها قاعدة قوية (Strong base). وأي جزئ متعادل فهو نيكليوفيل ضعيف ($weak\ Nu:$)

**ملاحظة هامة:**

دائما استقرار الألكين (alkene) يزداد بازديـاد عـدد ذرات الكربـون المتصـلة بـ $\rangle C=C \langle$ كالتالي:

$R_2C=CR_2$ (4R) > $HRC=CR_2$ (3R) > $H_2C=CR_2$ (2R) > $HRC=CHR$ (2R trans) > $HRC=CHR$ (2R cis) > $H_2C=CHR$ (1R) > $H_2C=CH_2$ (no R)

stability

لذلك عند تكون الكينين فإن المركب الرئيسي (major) هو من يكـون أكثـر اسـتقرار والفرعي (minor) هو من يكون أقل استقرار.

(نهتم بهذه النقطة عندما تكون E2 أو E1 هي الرئيسية (major)).

***Example:***

$$CH_3CH(Br)-CH_2CH_3\ (2^o) \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_2=CHCH_2CH_3 + CH_3-CH=CHCH_3 + CH_3-CH(OH)CH_2CH_3$$

strong base ($OH^-$)؛ مذيب فقط ($H_2O$)

$CH_2=CHCH_2CH_3$: (1R) minor

$CH_3-CH=CHCH_3$: (2R) major

E2 major

$CH_3-CH(OH)CH_2CH_3$: SN2 minor

Chlorocyclopentane ($2^o$) $\xrightarrow[DMSO]{CN^-}$ cyanocyclopentane + cyclopentene

strong Nu: ($CN^-$)

cyanocyclopentane: SN2 major

cyclopentene: E2 minor

$$\underset{(2^\circ)}{CH_3\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3} \xrightarrow[\text{(weak Nu:)}]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3 + CH_2{=}CHCH_2CH_3 + CH_3CH{=}CHCH_3$$

$S_N1$ major — $E_1$ minor

ولا يهم من منهما major لأن كلاهما minor

## 4) Tertiary alkyl halide ( 3 )

$$R-\overset{R'}{\underset{R''}{C}}-X$$

$(3^\circ)$

- weak $\bar{Nu}$: «neutral» ($H_2O$, ROH, $RCO_2H$) → $S_N1$ (major) + $E_1$ (minor)
- strong base ($\bar{OH}$, $\bar{OR}$) → $E_2$ (major) + $S_N1$ (minor)

***Example:***

$$\underset{(3^\circ)}{CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-Br} \xrightarrow[CH_3OH]{CH_3\bar{O}\ \text{(strong base)}} CH_2{=}\overset{CH_3}{C}-CH_3 + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OCH_3$$

$E_2$ major — $S_N1$ minor

***Example:***

$$\text{1-chloro-1-methylcyclopentane } (3^\circ) \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{weak Nu:}} \underset{\text{SN}_1\text{ major}}{\text{1-methoxy-1-methylcyclopentane}} + \underbrace{\text{1-methylcyclopentene} + \text{methylenecyclopentane}}_{\text{E}_1\text{ minor}}$$

**ملاحظة:**

مجموعة الـ ( X—phenyl ، Vinyl C ═ C —X) لا تتفاعل حسب SN1 أو SN2 إطلاقاً.

## <u>أسئلــة شاملــة ومتنوعــة لهــذه التفاعــلات:</u>

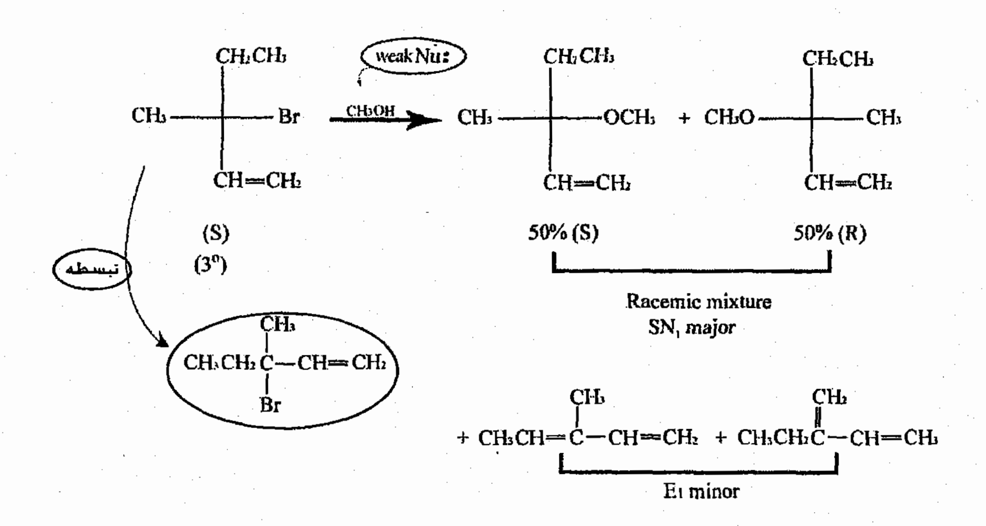
$$\underset{(2^\circ)}{\text{H—C(Br)(CH}_2\text{CH}_3\text{)—CH}_3} + \overset{\text{strong base}}{OH^-} \xrightarrow{H_2O} \underbrace{\underset{(1R)\text{ minor}}{CH_2{=}CHCH_2CH_3} + \underset{(2R)\text{ major}}{CH_3CH{=}CHCH_3}}_{\text{E}_2\text{ major}} + \underset{\text{SN}_2\text{ minor}}{\text{H—C(CH}_2\text{CH}_3\text{)(OH)—CH}_3}$$

$$\text{نقوم بتبسيطه: } CH_3CHCH_2CH_3 \text{ (Br on C-2)}$$

$$\underset{(2^\circ)}{CH_3CH(Cl)—CH(CH_3)—CH_3} + \overset{\text{strong base}}{(CH_3)_3CO^-} \longrightarrow \underbrace{\underset{(1R)\text{ minor}}{CH_2{=}CH—CH(CH_3)—CH_3} + \underset{(3R)\text{ major}}{CH_3CH{=}C(CH_3)—CH_3}}_{\text{E}_2\text{ major}}$$

(يعامل معاملة خاصة فقط بال 1°)

$$+ \underset{\text{SN}_2\text{ minor}}{CH_3CH(OC(CH_3)_3)CH(CH_3)—CH_3}$$



weak Nu:
CH₃OH
CH₂CH₃
CH₃
Br
CH=CH₂
(S)
(3°)
تبسطه
OCH₃
CH₃O
50% (S)
50% (R)
Racemic mixture
SN₁ major
CH₃CH₂C—CH=CH₂
Br
CH₃CH=C—CH=CH₂
CH₃CH₂C—CH=CH₂
E₁ minor

# 3/6 أسئلـــة عامـــة على الوحـــدة

H H

+ $CH_3S^-$ $\xrightarrow{CH_3OH}$ ?

$H_3C$ Br

H H H $SCH_3$ $CH_3S$ H

$H_3C$ $SCH_3$ $H_3C$ H H Br

I II III

a) I b) II c) an equimolar mixture of I and II

d) III e) None of the above

السؤال قام بتحديد التفاعل وهو SN2

**The correct answer is (b).**

**Consider the substitution reaction that takes place when (R)-3-chloro-3-methylhexane is treated with water. Which of the following would be true?**

a) The reaction would take place *only* with inversion of configuration at the stereocenter.

b) The reaction would take place *only* with retention of configuration at the stereocenter.

c) The reaction would take place with racemization.

d) No reaction would take place.

❖ عند عمل التفاعل نعرف أن ميكانيكية التفاعل هي SN1، وعلى هذا الأساس يكون الحل.

**The correct answer is (c)**

**What would be the major product of the following reaction?**

H3C, H — cyclohexane — CH3, Br $\xrightarrow[55^\circ C]{CH_3O^-, CH_3OH}$ ?

a. H3C, H — cyclohexane — CH3, OH3

b. H3C, H — cyclohexane — OCH3, CH3

c. H3C—cyclohexene—CH3

d. H3C—cyclohexane=CH2

**The correct answer is (c)**

**Which alkyl halide would you expect to react most slowly when heated in aqueous solution?**

a) $(CH_3)_3C$ — F  b) $(CH_3)_3C$— Cl  c) $(CH_3)_3C$— Br
d) $(CH_3)_3C$— I  e) They would all react at the same rate.

**The correct answer is (a).**

**What would be the major product of the following reaction?**

Me, H — cyclohexane — H, Br $\xrightarrow[25^\circ C]{CN^-}$

I: Me, H — cyclohexane — H, CN

II: Me, H — cyclohexane — CN, Br

III: Me, H — cyclohexane — CN, H

IV: Me, CN — cyclohexane — H, Br

a. I  b. II  c. III  d. IV  e. Equal amounts of I and II

**The correct answer is (c).**

**Which would be the major product of the following reaction?**

$$\text{CH}_3,\text{H} / \text{H},\text{Cl cyclobutane} \xrightarrow[55^\circ C]{(CH_3)_3CO^-/(CH_3)_3COH} ?$$

I: CH₃/H, OC(CH₃)₃/H cyclobutane — II: CH₃/H, H/OC(CH₃)₃ cyclobutane — III: CH₃/H cyclobutene — IV: CH₃ cyclobutene

a. I    b. II    c. III    d. IV    e. None of these

**<u>The correct answer is (c).</u>**

**Which nucleophilic substitution reaction would be <u>unlikely</u> to occur?**

a. $OH^- + CH_3CH_2 - I \longrightarrow CH_3CH_2 - OH + I^-$

b. $I^- + CH_3CH_2 - H \longrightarrow CH_3CH_2 - I + H^-$

c. $CH_3S^- + CH_3 - Br \longrightarrow CH_3S - CH_3 + Br^-$

d. All of these

**<u>The correct answer is (b).</u>**

❖ لأن فرع (b) تضمن خروج مجموعة مغادرة سيئة **(Bad leaving group)**
لذلك لا يمكن حدوث هذا التفاعل.

**Heating tert-butyl chloride with 1.0 m NaOH in a mixture of water and mythanol would yield mainly?**

a) $(CH_3)_3$ COH through an $S_N1$ reaction.

b) $(CH_3)_3$ $COCH_3$ through an $S_N1$ reaction.

c) $(CH_3)_3$ COH through an $S_N2$ reaction.

d) $(CH_3)_3$ $COCH_3$ through an $S_N2$ reaction.

e) $CH_2{=}C(CH_3)_2$ through an E2 reaction.

**The correct answer is (e).**

**Write the structure of the major organic product in the following reactions.**
**Write the name of the mechanism by which the product is formed (SN1, SN2, E1, E2)**

Fischer projection: top H; left $CH_3$; right Br; bottom $CH_2CH_3$

$\xrightarrow[\text{acetone}]{\text{NaI}}$

Correct Answer: Fischer projection: top H; left I; right $CH_3$; bottom $CH_2CH_3$ — $SN_2$

**Give the major product(s) in each of the following reactions:**

a) 1-bromo-2-methylcyclopentane $\xrightarrow{H_2O}$ 2-methylcyclopentanol (OH, H) + 2-methylcyclopentanol (H, OH) — $SN_1$

b) 1-bromo-2-methylcyclopentane $\xrightarrow[\text{Acetone}]{KCN}$ 2-methylcyclopentanecarbonitrile (H, CN) — $SN_2$

c) 1-bromo-2-methylcyclohexane (H, Br / $CH_3$, H) $\xrightarrow[C_2H_5OH,\ heat]{C_2H_5\bar{O}\overset{+}{Na}}$ 3-methylcyclohexene (H, $CH_3$) — E2

مهم

❖ يجب أن تكون (H,X) في جهتين متعاكستين عند عمل تفاعل الحذف.

d) $CH_3-C(CH_3)(H)-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[(CH_3)_3C-OH,\ heat]{(CH_3)_3C-\bar{O}\overset{+}{Na}} CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$ — E2

**Consider the following reaction:**

Br — $CH_3OH$ → $OCH_3$ +

**the products were produced according to the respective mechanism:**

a. SN1, E2
b. SN2,E1
c. SN1,E1
d. E. A. S.
e. SN2,E2

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**complete each of the following reactions, indicate the stereochemistry where appropriate (show all possible products):**

$CH_3$, Br, H, H — NaCN / DMSO → $CH_3$, H, H, CN + $CH_3$, H + $CH_3$, H

SN2 major — E2 minor

$CH_2CH_3$, H, Cl, $CH_3$ — $CH_3CH_2O^-$ / $CH_3CH_2OH$, Heat → $CH_3-CH=CH-CH_3$ (major) + $CH_2=CH-CH_2CH_3$ (minor) (E2)

+ $CH_3CH_2O$, $CH_2CH_3$, H, $CH_3$

(SN2) minor

Which of the following reaction types involves formation of a single T.S.:

a) $S_N2$
b) E1
c) $S_N1$
d) None of a,b or c

**The correct answer is (a)**

**$CH_3CH_2O^-$ in E2 eliminations reaction with 2-bromopropane acts as a:**

a) Carbocation b) Nucleophile c) Acid
d) Base

**The correct answer is (d)**

**The strongest nuceophile among the following:**

a. $C_2H_5SNa$
b. $C_2H_5SH$
c. $H_2S$
d. $C_2H_5ONa$

**The correct answer is (a)**

**The best solvent for the following reaction is:**

$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2CH_2CN$

a. Water
b. Hexane
c. Acetone
d. Ethanol

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**لأن الـ acetone هو (Polar aprotic solvent) وهو أقوى من الـ (hexane)**

**The most reactive sunstrate towards SN1 is:**

a. chlorobenzene (Ph–Cl) b. 1-chlorocyclohexene (cyclohexene–Cl, Cl on the double-bond carbon) c. 3-chlorocyclohexene (cyclohexene–Cl, Cl on the carbon next to the double bond) d. chlorocyclohexane (cyclohexane–Cl)

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**لأن فرع (c) هو (allyl halid)**

**Complete the following reactions by writing the structure of the major product(s). indicate the stereochemistry where appropriate. And give the name of the mechanism between the brackets for the first five:**

1. Cl $\xrightarrow{C_2H_5OH}$ $C_2HO$ + $C_2H_5O$ ($SN_1$)

Recemic mixture

2. I $\xrightarrow{\text{+OK} / \Delta}$ ($E_2$)

3. $CH_3$ Br H H $\xrightarrow[\text{DMSO}]{CH_3SNa}$ $CH_3$ H H $CH_3S$ Inversion ($SN_2$)

4. Br $\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$ ($E_2$)

5. H $H_3C$ $H_5C_2$ Cl $\xrightarrow[\text{DMF}]{\text{NaI}}$ H I $CH_3$ $C_2H_5$ (R) Inversion ($SN_2$)

6. Br $\xrightarrow{HBr}$ Br Br + Br Br

**Which of the above reactions will give a pair of diastereomers?.........6........**

للتواصل مع المؤلف
0795306216

# الوحـدة السابعـة
# Chapter Seven

## الكحـول والفينـول والثيـول
## Alcohols, Phenols & Thiols

## (Alcohols) الكحول 1/7

**General formula** $CnH_{(2n+2)}O$
**Functional group** $R - OH$

***Example:***
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ Butanol

## Nomane clature of alcohols تسمية الكحول

نفس تسمية الالكان لكل بدل ane نضع anol

***Example:***

$$\begin{array}{c} \quad OH \qquad\qquad\qquad Br \\ \overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H-\overset{6}{C}H_3 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

5-bromo-3-methyl-2-hexanol

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad I \qquad CH_3 \quad OH \\ \underset{7}{C}H_3-\underset{6}{C}H=\underset{5}{C}H-\underset{4}{C}-\underset{3}{C}H_2\underset{2}{C}H-\underset{1}{C}H_2 \\ \qquad | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

4-Iodo-2,4-dimethyl-5-heptene-1-ol

$$\begin{array}{c} OH \\ \overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}\equiv\overset{5}{C}H \\ | \\ CH_2CH_3 \end{array}$$

3-ethyl-4-pentyne-2-ol

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \quad OH \\ \overset{5}{C}H_3\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2 \\ | \qquad\qquad | \\ OH \qquad\quad Br \end{array}$$

2-bromo-3-iso propyl-1,4-pentanediol

ونستطيع تسمية الكحول بطريقة أخرى وهي اسم الكيل (alkyl) + alcohol

***Example:***

(terbutyl alcohol)
2-methyl-2-propanol (IUPAC)

(Benzyl alcohol)
1-phenyl-1-methanol (IUPAC)

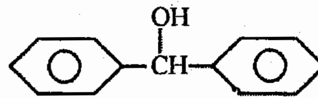
3-methyl-1-cyclo pentanol

3-ter butyl-2-cyclo butene-1-ol

OR

3-ter butyl-2-Cyclo butenol

2,5-cyclo hexadien-1-ol




1,1-diphenyl-1-methanol

***Example:***

Write structural formula for

a) 2-pentanol

b) 2-phenyl ethanol

c) 3-pentyne-2-ol

***Solution:***

a) $CH_3\underset{}{CH}(OH)CH_2CH_2CH_3$

$$\begin{array}{c} \quad\ OH \\ \quad\ | \\ CH_3CHCH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

b) $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$

$$\begin{array}{ccc} & & OH \\ & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \\ | & & \\ C_6H_5 & & \end{array}$$

c) $CH_3CH(OH)-C\equiv C-CH_3$

$$\begin{array}{c} \quad\ OH \\ \quad\ | \\ CH_3CH-C\equiv C-CH_3 \end{array}$$

## Classification of Alcohols 7/2 تصنيف الكحول

❖ ننظر لذرة الكربون المتصلة بـ (OH) بكم ذرة كربون متصلة بشكل مباشر

### 1) Primary alcohol (1°) كحول أولي

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

***Example:***

$CH_3CH_2OH$ $\quad$ $C_6H_5CH_2OH$

### 2) Secondary alcohol (2°) كحول ثانوي

$$\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

***Example:***

$$\text{cyclopentanol (cyclopentane ring–OH)} \qquad \begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3CHCH_2CH_3 \end{array}$$

**3) Tertiary alcohol (3°) كحول ثالثي**

$$R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C}}-OH$$

***Example:***

$$\text{1-methylcyclopentanol (ring C bearing } CH_3 \text{ and } OH) \qquad (CH_3)_3C-OH$$

## <u>Phenol الفينــول 3/7</u>

Functional group $C_6H_5-OH$ (benzene ring bearing OH)

**Nomane clature of phenol تسمية الفينول**

بالضبط كما مر معنا في الوحدة الرابعة (chapter 4) .

***Example:***

m-nitro phenol

2,4,6-tri bromo phenol

m-hydroxy benzaldehyde

p-hydroxy benzoicacid

***Example:***

Write the structure for:

a) p-ethyl phenol
b) penta chloro phenol
c) o-hydroxy acetophenone.

***Solution:***

a) 4-ethylphenol: OH on the ring, $CH_2CH_3$ at the para position

b) pentachlorophenol: OH and five Cl on the ring

c) 2-hydroxyacetophenone: $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ and OH at adjacent (ortho) positions on the ring

## 4/7 الرابطـة الهيدروجينيــة بالكحـول والفينـول
## Hydrogen Bonding in alcohols and phenols

❖ كل من الكحول والفينول تمتلك رابطة هيدروجينية (H-Bonding) لذلك فهي تمتلك درجة غليان مرتفعة (high B.p )

" وتعلمنا كيفية المقارنة من حيث درجات الغليان بالوحدة الأولى بالتفصيل "

$$\underset{R}{\diagdown}\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{H} + \underset{R}{\diagdown}\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{H} \rightleftharpoons \underset{R}{\diagdown}\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{H}\cdots\underset{R}{\diagdown}\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{H}$$

two seperate alcohol molecules → a hydrogen bond

❖ وعلى قاعدة الشبيه يذيب الشبيه "like dissolve like" فإن الكحول والفينول تذوب كلياً "completely miscible" أو جزئياً "partially miscible"

H—O(—H)---H—O(—R)---H—O(—H)

## Acidity and Basicity Reviewed مراجعة للحامضية والقاعدية

يوجد عدة تعاريف للحموض والقواعد سندرس منها اثنين فقط وهما:

**1) Bronsted-lowry defination تعريف برونستد-لوري**

**Acid** = Proton ($H^+$) donor

مانح للبروتون

**Base**= Proton acceptor

مستقبل للبروتون

***Example:***

$$\underset{\text{(Base)}}{NH_3} + \underset{\text{(acid)}}{H_2O} \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$\underset{\text{(acid)}}{HCl} + \underset{\text{(Base)}}{H_2O} \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$$

**Amphotric substances:**

Substances can act as an acid or as a base

هي مواد تستطيع ان تتفاعل كحموض او كقواعد

*Example*:

$H_2O$, $NH_3$, $CH_3OH$, ……

$$\underset{\text{(acid)}}{HA} + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

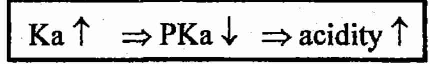
Ka = acidity constant .

$\Rightarrow$PKa = - log Ka

***Example:***

Ka = $1x10^{-5}$
$\Rightarrow$ PKa = -log $1x10^{-5}$ = 5

❖ تستخدم الـــ (P- Function) لتسهيل التعامل مع الارقام.







Ka = ant log - PKa

Shift + log = على الحاسبة

***Example:***

PKa = 10 $\Rightarrow$ Ka = anti log -10 = $10^{-10}$ .

***Example:***
The Ka for ethanol is $1.0 \times 10^{-16}$. what is its PKa?

***Solution:***

PKa= -log Ka
=-log $1.0x10^{-16}$= 16

***Example:***

The PKa's for Hydrogen cyanide and acetic acid are 9.2 and 4.7 respectively. Which is the stronger acid?

الـ PKa لسيانيد الهيدروجين (HCN) ولحمض الاستيك ($CH_3CO_2H$) هي 9.2 و 4.7 على التوالي. من منهما هو الحمض الاقوى؟

***Solution:***

من يمتلك PKa اقل وهو الـ Acetic acid (PKa = 4.7)

## 2) Lewis Definition تعريف لويس

**Acid**: substance that can accept an electron pair.

هي مواد تستطيع استقبال زوج الالكترونات

**Base**: substance that can donate an electron pair.

هي مواد تستطيع منح زوج الالكترونات.

$$BF_3 + :\ddot{F}:^- \rightleftharpoons BF_4^-$$

lewis acid lewis base

$$:\ddot{O}H_2 + :NH_3 \rightleftharpoons H-\ddot{O}:^- + H-\overset{+}{N}H_3$$

lewis acid lewis base

❖ إذاً حسب تعريف لويس فإنه:

1) كل جزيء أو أيون يحمل شحنة سالبة أو متعادل يمتلك ازواج منفردة من الالكترونات (أي جزئ يحتوي S, O, P, N) فاننا نعامله كقاعدة لويس (Lewis Base).

" نفس تعريف النيكليوفيل ($Nu:^-$)"

***Example:***

$Cl^-$, $F^-$, $H_3\ddot{O}$, $:NH_3$, ..........

2) كل جزيء أو أيون يحمل شحنة موجبة او متعادل لا يمتلك ازواج منفردة من الالكترونات (أي جزئ يحتوي Fe, Al, Be, B) فأننا نعامله كحمض لويس (Lewis acid).

" نفس تعريف الالكتروفيل ($E^+$)"

***Example:***

$Na^+$, $Mg^{+2}$, $Al^{+3}$, $AlCl_3$, $FeBr_3$,....

***Example:***

Which of the following are lewis acids and which are lewis bases?

من في هذه المركبات هو حمض لويس ومن منها هو قاعدة لويس؟

a) $(CH_3)_3C:^-$
b) $(CH_3)_3B$
c) $Zn^{+2}$
d) $CH_3OCH_3$
e) $(CH_3)_3C^+$
f) $CH_3NH_2$
g) $(CH_3)_3N$
h) $H:^-$
i) $Mg^{+2}$

***Solution:***

Lewis acids = b, c, e, i
Lewis bases = a, d, f, g, h

## The acidity of alcohols and phenols حامضية الكحول والفينول 5/7

1.

acidity of phenol > alcohol

(phenol) > R — OH

2. Number of electrons with drawing groups
(Activating groups) ↑ ⇒ acidity ↑

كلما ازداد عدد المجموعات المثبطة تزداد الحامضية.

***Example:***

p-nitrophenol ($NO_2$, deactivating) > phenol

$CCl_3CH_2OH$ > $CHCl_2CH_2OH$ > $CH_2ClCH_2OH$ > $CH_3CH_2OH$

no. of deactivating groups ↑

acidity ↑

3. Number of donating electrons groups (deactivating groups) ↑ ⇒ acidity ↓

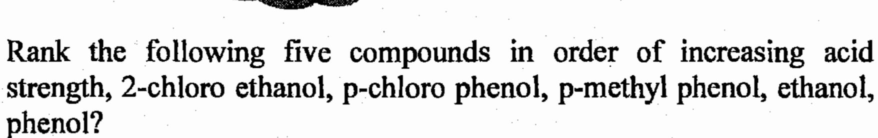
كلما ازداد عدد المجموعات المنشطة قلت الحامضية

***Example:***

OH (phenol) > OH, $CH_3$ (p-methyl phenol)

activating

***Example:*** مــهــم جداً



Rank the following five compounds in order of increasing acid strength, 2-chloro ethanol, p-chloro phenol, p-methyl phenol, ethanol, phenol?

رتب هذه المركبات تصاعدياً حسب قوتها كحمض؟

***Solution:***

p-chloro phenol (OH, Cl) > phenol (OH) > p-methyl phenol (OH, $CH_3$) > $ClCH_2CH_2OH$ > $CH_3CH_2OH$

acidity ↑

***Example:***

Arrange the following compounds in order of increasing acidity cyclo hexanol, phenol, p-nitro phenol 2-chloro cyclo hexanol?

***Solution:***

p-nitrophenol (OH, $NO_2$) > phenol (OH) > 2-chlorocyclohexanol (OH, Cl) > cyclohexanol (OH)

← acidity↑

***Example:***

**Which of the following is likely to act as a Lewis acid?**

a. $CH_3CH_2NH_2$
b. $CH_3SCH_3$
c. $BH_3$
d. $CH_3CH_2OH$
e. $CH_3CH_2OCH_3$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c)</u>**

لأن الذرة المركزية لا تمتلك أزواج منفردة من الالكترونات

***Example:***

**Which of the following organic compounds is the strongest acid?**

a. $C_6H_{12}$ $pK_a=52$
b. $CH_3CH_3$ $pK_a=50$
c. $CH_3CH_2OH$ $pK_a=18$
d. $CH_3CO_2H$ $pK_a=5$
e. $CF_3CO_2OH$ $pK_a=1$

**<u>The correct answer is (e)</u>**

**$pK_a\downarrow$ ➔ $K_a\uparrow$ ➔ acidity↑**

***Example:***

**A group of acids arranged in order of decreasing acidity is:**

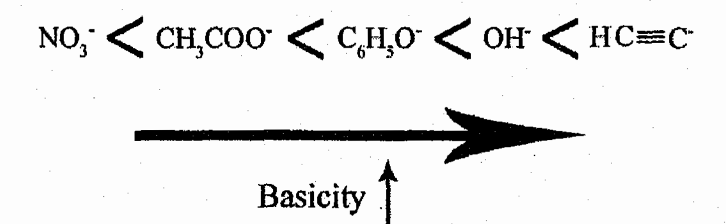
$$HNO_3 > CH_3COOH > C_6H_5OH > H_2O > HC\equiv CH$$

**The strongest conjugate base is:**

a. $NO_3^-$
b. $CH_3COO^-$
c. $C_6H_5O^-$
d. $OH^-$
e. $HC\equiv C^-$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (e)</u>**




***Example:***

**Which of the following would be the strongest acid?**

(1) $C_6H_5$–OH

(2) $C_6H_5$–$CH_2OH$

(3) $CH_3$–$C_6H_4$–OH

(4) $O_2N$–$C_6H_4$–OH

***Solution:***

**<u>The correct answer is (4).</u>**

***Example:***

**Arrange the following compounds in order of increasing PKa values:**

I: 2,4-dinitrophenol (OH, $NO_2$, $NO_2$); II: 2,4-dimethylphenol (OH, $CH_3$, $CH_3$); III: 2-(trifluoromethyl)cyclohexanol (OH, $CF_3$); IV: phenol (OH); V: 1,3-dichlorocyclohexane (Cl, Cl)

a. I>II>III>IV>V  b. I>IV>II>III>V  c. II>I>IV>III>V

d. I>II>IV>V>III  e. II>IV>I>V>III

***Solution:***

**The correct answer is (b).**

❖ الكحول احماض ضعيفة "weak acids" لذلك تحتاج الى قواعد قوية جداً لحدوث تفاعل.

1) $2R{-}OH + 2Na \longrightarrow 2R{-}\bar{O}\overset{+}{Na} + H_{2(g)}$

sodium alkoxide

***Example:***

$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3\bar{O}\overset{+}{Na} + H_2$

sodium methoxide

$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2\bar{O}\overset{+}{Na} + H_2$

sodium ethoxide

2) $2R{-}OH + 2K \longrightarrow 2R\bar{O}K^+ + H_2$

potassium alkoxide

***Example:***

$2CH_3CH_2CH_2OH + 2K \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2\bar{O}K^+ + H_2$

potassium propoxide

3)

$$R{-}OH + NaH \longrightarrow R{-}\bar{O}\,Na^{+} + H_2$$

sodium hydride

نفس تفاعل الكحول مع الصوديوم

$$\text{cyclopentanol (OH)} + NaH \longrightarrow \text{cyclopentyl}{-}O^{-}Na^{+} + H_2$$

❖ وكما نعلم فإن حامضية الفينول > الكحول لذلك فان الفينول يتفاعل مع (NaOH or KOH) بينما الكحول لا يتفاعل.

$$\text{Phenol (OH)} + NaOH \longrightarrow \text{Sodium Phenoxide } (\bar{O}\,Na^{+}) + H_2O$$

مهم

$$ROH + NaOH \longrightarrow \text{no Reaction}$$

❖ ويستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الفينول والكحول

***Example:***

Distinguish between P-Nitro phenol and cyclo hexanol?

$$\text{p-nitrophenol (OH, } NO_2) + KOH \longrightarrow \text{p-nitrophenoxide } (\bar{O}\,K^{+}, NO_2) + H_2O$$

$$\text{cyclo hexanol (OH)} + KOH \longrightarrow \text{no reaction}$$

## 1. dehydration of alcohols to alkenes:

### ازالة الماء من الكحول لتحويلها الى الكينات

(حمض قوي، يكون $H_2SO_4$)

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \underset{E_1}{\overset{\overset{+}{H}/\Delta}{\rightleftharpoons}} >C=C< + H_2O$$

❖ يحدث هذا التفاعل حسب ($E_1$) وهذا يعني:

$$R'-\underset{R''}{\overset{R}{C}}-OH \;>\; R-\underset{H}{\overset{R'}{C}}-OH \;>\; H-\underset{H}{\overset{R}{C}}-OH$$

3°    2°    1°

← Dehydration Reaction ↑

***Example:***

$$CH_3CH_2CH_2OH \underset{\Delta}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3CH{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3 \underset{\Delta}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(1R) minor}}{CH_2{=}CHCH_2CH_3} + \underset{\text{(2R) major}}{CH_3CH{=}CHCH_3}$$

1-methylcyclopentanol (CH₃, OH) $\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}$ 1-methylcyclopentene (CH₃) (3R) major + methylenecyclopentane (=CH₂) (2R) minor

***Example:***

Write the structure for all possible dehydration products of :

اكتب شكل كل المركبات الممكن انتاجها من ازالة الماء:

A. 3-methyl-3-pentanol
B. 1-methyl cyclohexanol

***Solution:***

a) $CH_3CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_2CH_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3CH=C(CH_3)-CH_2CH_3 + CH_3CH_2C(=CH_2)-CH_2CH_3$

(3R) major     (2R) minor

b) 1-methylcyclohexanol (ring C bearing $CH_3$ and OH) $\xrightleftharpoons{H_2SO_4}$ 1-methylcyclohexene ($CH_3$) + methylenecyclohexane ($=CH_2$)

(3R) major     (2R) minor

***Example:***

**Which alcohol would be most easily dehydrated?**

a. $CH_3CH_2C(CH_3)(OH)CH_2CH_3$

b. $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_3$

c. $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

d. $CH_3CH_2CH(CH_2OH)CH_2CH_3$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (a).</u>**

***Example:***

**Which one of the following alcohols would dehydrate most rapidly when treated with $H_2SO_4$?**

a. $H_3C-C(OH)(CH_3)-CH(CH_3)CH_3$

b. $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_2OH$

c. $CH_3CH(CH_3)-CH(OH)CH_3$

d. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

$3° > 2° > 1°$ ⇐ (E1)لأن التفاعل يكون ❖

***Solution:***

**The correct answer is (a).**

## 2. the reaction of alcohol with halides:

تفاعل الكحول مع هاليدات الهيدروجين

$$R-OH + H-X \xrightarrow{SN_1} R-X + H_2O$$

مهم — يعني

3° alcohol > 2° > 1° > methyl

← Rate of Rxn ↑

$$CH_3-C(CH_3)_2-OH + HBr \xrightarrow{fast} CH_3-C(CH_3)_2-Br + H_2O$$

(3°)

$$CH_3CH(OH)CH_3 + HBr \xrightarrow{slow} CH_3CH(Br)CH_3 + H_2O$$

(2°)

❖ في تفاعل $(2^\circ,1^\circ$ and methyl alcohol) مع (HX) يكون التفاعل بطيء لذلك نستخدم محفز (catalyst) لزيادة سرعة التفاعل.

والمحفزات (Catalysis) هي:

1. $PCl_3, PCl_5, ZnCl_2, SOCl_2$ " لاضافة (Cl) مكان (OH)
2. $PBr_5, PBr_3$ لاضافة (-Br) مكان (−OH)

اما الـ ($3^\circ$ alcohol) فاننا نستخدم (HX) مباشرة

***Example:***

$$\text{cyclopentanol (OH)} \xrightarrow{SoCl_2} \text{chlorocyclopentane (Cl)}$$

$2^\circ$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2Br$$

$1^\circ$

$$\text{1-methylcyclopentanol } (CH_3, OH) \xrightarrow{HBr} \text{1-bromo-1-methylcyclopentane } (CH_3, Br)$$

$3^\circ$

***Example:***

Write balanced equations for the preparation of the following alkyl halides from the correspondence alcohol?

اكتب معادلة موزونة لتحضير هاليدات الالكيل التالية من الكحول ؟

a) cyclohexyl–$CH_2Br$ b) cyclohexyl–Cl c) cyclohexane with $CH_3$ and Br

***Solution:***

a) Cyclohexyl–$CH_2OH$ (1°) $\xrightarrow{PBr_3}$ Cyclohexyl–$CH_2Br$

b) Cyclohexyl–OH (2°) $\xrightarrow{SOCl_2}$ Cyclohexyl–Cl

c) 1-methylcyclohexanol ($CH_3$, OH) (3°) $\xrightarrow{HBr}$ 1-bromo-1-methylcyclohexane ($CH_3$, Br)

***Example:***

**The product from the addition of HBr to (R)-3-buten-2-ol will be:**

a) A 50:50 mixture of enanteomers.
b) A mixture of enanteomers formed in unequal amounts.
c) A mixture of diastereomers formed in unequal amounts.
d) A meso compound.

***Solution:***

**<u>The correct answer is (c).</u>**

***Example:***

**The most reactive hydrogen halide in the following reaction is:**

1-methylcyclopentanol (OH) + HX (X=Cl,Br,I) ⟶ 1-halo-1-methylcyclopentane (X) + $H_2O$

a) HCl　　　　b) HBr
c) HI　　　　d) The three halides have the same reactivity

***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

❖ لأن ميكانيكية التفاعل = SN1، ولا تعتمد على نوع النيكليوفيل.

<u>ملاحظة:</u>

يتفاعل الفينول (phenol) مع ( $H_2SO_4$ و HX) تفاعل حمض وقاعدة وهنـــا يكـــون الفينول قاعدة وليس كالتفاعلات التي مرت سابقاً مع الكحول.

***Example:***

$$C_6H_5OH \text{ (Base)} + HBr \text{ (acid)} \longrightarrow C_6H_5OH_2^+ + Br^-$$

$$C_6H_5OH \text{ (Base)} + H_2SO_4 \text{ (acid)} \longrightarrow C_6H_5OH_2^+ + HSO_4^-$$

## 3. Oxidation of alcohols to aldeydes, ketones and carboxylic acids:

اكسدة الكحول الى الدهايد وكيتون وحمض كربوكسيلي

1) $1^\circ$ alcohol $\underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}}$ aldehyde $\underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}}$ carboxylic acid

$$R-CH_2-OH \qquad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \qquad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

[O] = oxidation (تاكسد)

[R] = reduction (اختزال)

2) $2^\circ$ alcohol $\underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}}$ ketone

$$R-CH(OH)-R' \qquad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$$

3) $3^\circ$ alcohol $\xrightarrow{[O]}$ No Reaction

❖ العوامل المؤكسدة (oxidizing agents) التي سوف نستعملها في هذه التفاعلات هي:

1. $K_2Cr_2O_7$ (potassium di chromot)
2. $KMNO_4$ (potassium permanganate)
3. John's reagent ($CrO_3/H^+$, acetone)
4. PCC (Pyridinium chlorochromate)

$$C_5H_5\overset{+}{N}-H\ CrO_3\ Cl^-$$

❖ بالنسبة لـ (1° alcohol) فان كل هذه العوامل المؤكسدة ( $K_2Cr_2O_7$, $KMNO_4$, John's reagent) تحوله الى حمض كربوكسيلي ( carboxylic acid) مباشرة ماعدا (PCC) فانه يحوله الى الدهايد (aldeyde).

❖ اما بالنسبة لـ (2° alcohol) فان جميع العوامل المؤكسدة تقوم بنفس العمل وهو تحويله الى كيتون (Ketone).

***Example:***

$$\underset{1^\circ}{CH_3CH_2CH_2OH} \xrightarrow[\text{Reagent}]{\text{John's}} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

$$\underset{2^\circ}{\text{cyclopentanol}} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} \text{cyclopentanone}$$

$$\underset{1^\circ}{C_6H_5-CH_2OH} \xrightarrow{PCC} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$\underset{2^\circ}{CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3} \xrightarrow{PCC} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$$

$$\underset{2^\circ}{C_6H_5-CH_2CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3} \xrightarrow[\text{H}^+\text{, aceton (John's reagent)}]{CrO_3} C_6H_5-CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

**Alcohols with more than one Hydroxyl group**

كحول تمتلك أكثر من مجموعة هيدروكسيل (OH–)

| $CH_2-CH_2$ (OH, OH) | $CH_2-CH-CH_2$ (OH, OH, OH) | $CH_2-CH-CH-CH-CH-CH_2$ (OH, OH, OH, OH, OH, OH) |
|---|---|---|
| ethylene glycol (1,2-ethanediol) | glycerol (glycerine) (1,2,3-propanetriol) | sorbitol (1,2,3,4,5,6-hexanhexaol) |

$$\underset{\text{glycerol}}{CH_2OH-CHOH-CH_2OH} + \underset{\text{nitric acid}}{3\,HONO_2} \xrightarrow{H_2SO_2} \underset{\text{glyceryl trinitrate (nitroglycerine)}}{CH_2ONO_2-CHONO_2-CH_2ONO_2} + 3\,H_2O$$

حـفـظ

## Aromatic substitution in Phenol:

لقد مر معنا في الوحدة الرابعة تفاعلات المركبات الأروماتية ومنها الفينول.

***Example:***

OH ← activating group ( — O, — P)

$$\text{Phenol} \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \text{o-nitrophenol } (-O) + \text{p-nitrophenol } (-P)$$

$$\text{Phenol} \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} \text{o-cresol } (-O) + \text{p-cresol } (-P)$$

(مهم جداً)

$$\text{Phenol} \xrightarrow[H_2O]{Br_2} \text{2,4,6-tribromophenol}$$

لاحظ $Br_2$ بوجود الماء أو ممكن يعطي على شكل $Br_{2(aq)}$

## Oxidation of Phenol اكسـدة الفينـول 7/7

مهم

$$\text{hydroquinone} \xrightarrow[H_2SO_4,\ 30\ C^{o}]{Na_2Cr_2O_7} \text{1,4-benzoquinone}$$

hydroquinone — 1,4-benzoquinone

## Thiols:

❖ يعامل كمعاملة الكحول لكن باستبدال (O–) بـ (S–)

General formula $C_nH_{(2n+2)}S$
Functional group R–SH

***Example:***
$CH_3CH_2SH$ ethonal thiol

| **تسمية الثيول Nomane cloture of Thiols** |
|---|

1. حسب الطريقة العالمية للتسمية (IUPAC) نضع اسم الالكان (alkane) ونتبعه بـ thiol.

2. او نضع اسم الالكيل (alkyl) ونتبعه بـ mercaptan.

***Example:***

$$CH_3-C(CH_3)_2-SH$$

2-methyl-2-propane thiol (IUPAC)
OR terbutyl mercaptan

$$C_6H_5-CH_2-SH$$

1-phenyl-1-methane thiol (IUPAC)
OR Benzyl mercaptan

$$C_6H_5-SH$$

Thio phenol

$$CH_3CH(SH)CH(Br)-CH_3$$

3-bromo-2-butane thiol

$$CH_3-CH(SH)-CH_3$$

2-propane thiol (IUPAC)
OR iso propyl mercaptan

❖ نقوم بتحضير الثيول بمفاعلة $\underset{Nu:}{(SH^-)}$ مع هاليدات الالكيل حسب ما اخذناه بالوحدة السادسة (CH6).

$$R-X + HS^- \xrightarrow{SN_2} R-SH + X^-$$

$$CH_3CH_2CH_2Br + SH^- \xrightarrow{SN2} CH_3CH_2CH_2SH + Br^-$$

$$\text{(cyclopentyl chloride)} + SH^- \xrightarrow{SN2} \text{(cyclopentanethiol)} + Cl^-$$

❖ تكون حامضية الثيول أعلى منها للكحول

$$C_6H_5SH > R{-}SH > C_6H_5OH > R{-}OH$$

acidity ↑ (increases from right to left)

❖ يتفاعل الثيول كحمض (acid) حسب التفاعل التالي:

$$R{-}SH + NaOH \longrightarrow R{-}S^-Na^+ + H_2O$$

***Example:***

$$CH_3CH_2SH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2S^-Na^+ + H_2O$$

$$C_6H_5SH + KOH \longrightarrow C_6H_5S^-K^+ + H_2O$$

❖ يتفاعل الثيول مع ($HgCl_2$) منتجاً مركب يدعى (mercaptide) $(RS)_2Hg$ وهو اصل التسمية التي وردت بالبداية.

$$2\,CH_3CH_2SH + HgCl_2 \longrightarrow (CH_3CH_2S)_2Hg + 2\,HCl$$

$$2\,C_6H_5SH + HgCl_2 \longrightarrow (C_6H_5S)_2Hg + 2\,HCl$$

## Oxidation of thiols اكسـدة الثيـول 8/7

$$2\,R{-}SH \underset{[R]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} RS{-}SR$$

$$2\,CH_3SH \xrightarrow{[O]} CH_3S{-}SCH_3$$

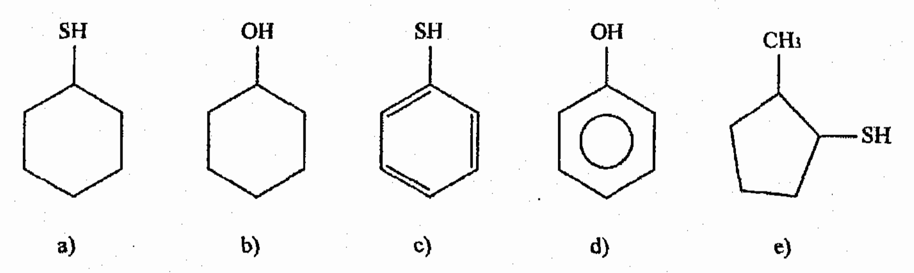
**Show how you can prepare each of the following compounds from the indicated starting material, using any needed reagents:**

$CH_3CH_2CH_2OH$ from $CH_3CH(OH)CH_3$

**The answer is:**

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)H_2O_2, OH^-]{1)BH_3} CH_3CH_2CH_2OH$$

**The compound which does not react with dil. NaOH is:**




**The correct answer is (b).**

**Which one of the following reactions is a one-step reaction?**

a) The dehydration of tertiary butyl alcohol.
b) The nucleophilic substitution of tertiary butyl chloride.
c) The dehydrohalogenation of 2-chlorobutane using a strong base.
d) The formation of 1-chlorobutane by the reaction of 1-butanol with $SOCl_2$.

**The correct answer is (c).**

❖ لأن التفاعل يحدث بميكانيكية (E2).

❖ ملاحظة هامة: أي تفاعل يتعلق بالكحول (R-OH) يكون $E_1$ أو $SN_1$

**Both cyclohexanol and phenol react similarly with:**

a. $Br_2/FeBr_3$
b. $PBr_3$
c. $SOCl_2$
d. Sodium hydride
e. Jones' reagent

**The correct answer is (d)**

**Which of the following alcohols react most rapidly with HBr?**

(1) $CH_3CH_2C(H)(OH)CH_3$

(2) $CH_3C(CH_3)(OH)CH_3$

(3) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

(4) $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

**The correct answer is (2).**

***) لأن ميكانية التفاعل هنا هي $SN_1$**
**$3^{o} > 2^{o} > 1^{o}$ > methyl**

**Show, by equations, how each of the following can be synthesized from the indicated starting materials, you can use any organic an inorganic needed reagents.**

1) $C_6H_5-CH_2CH_2CH_2OH$ From $C_6H_5-CH_2OH$

**The answer is:**

$C_6H_5-CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} C_6H_5-CH_2Br + Na^+\,^-C\equiv CH \rightarrow C_6H_5-CH_2C\equiv CH \xrightarrow[\text{Lindlar}]{H_2} C_6H_5-CH_2CH=CH_2$

$C_6H_5-CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2\ ,\ OH^-]{1)\ BH_3} C_6H_5-CH_2CH_2CH_2OH$

2) $C_6H_5-OCH_2-C_6H_5$ From two suitable hydroxy compounds

**The answer is:**

$C_6H_5-OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5-O^-Na^+$

$C_6H_5-CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} C_6H_5-CH_2Br$

$C_6H_5-O^-Na^+ + Br-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-O-CH_2-C_6H_5$

**Draw the structure of the major organic product in each of the following reactions. Indicaten the stereochemistry of the product(s) where appropriate.**

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} (CH_3)_2CHCH=CH_2$

**Draw an <u>optically active</u> alcohol with the formula $C_7H_{16}O$ that resist oxidation with Jones reagent.**

$$CH_3CH_2-\underset{CH_3}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_2CH_3$$

**Complete each of the following reactions, indicate the stereochemistry where appropriate (show all possible products):**

HO–C₆H₄–OH $\xrightarrow[H_2SO_4]{NaCr_2O_7}$ O=C₆H₄=O

**Draw the structure of a resonance structure of**

C₆H₅–Ö:⁻

**the answer is:**

(4 resonance structures) يوجد لدينا أربعة أشكال للطنين

**Which of the following will react with sodium hydroxide?**

a. $CH_3CH_2CH_2-OH$ b. (tetrahydrofuran, O) c. (cyclopentene) d. $CH_3CH_2CH_2-SH$

**The correct answer is (d)**

**The strongest acid is:**

a. (p-methylphenol: OH, $CH_3$) b. (phenol: OH) c. (p-chlorophenol: OH, Cl) d. (p-nitrophenol: OH, $NO_2$)

**The correct answer is (d)**

**Complete the following reactions:**

1. cyclohexene $\xrightarrow{CH_3COOOH}$ cyclohexene oxide (O) $\xrightarrow{CH_3OH/H^+}$ trans-2-methoxycyclohexanol (OH, $OCH_3$)

2. cyclopentyl-$CH_2OH$ $\xrightarrow[PCC]{}$ cyclopentyl-C(=O)-H $\xrightarrow{\text{Jone's Reagent}}$ cyclopentyl-C(=O)-OH

3. Cyclopentyl–$CH_2OH$ $\xrightarrow{SOCl_2}$ Cyclopentyl–$CH_2Cl$ $\xrightarrow{NaCN}$ Cyclopentyl–$CH_2CN$

4. Phenol (OH) $\xrightarrow{NaOH}$ $^-ONa^+$ (phenoxide) $\xrightarrow{CH_3I}$ $OCH_3$ (anisole)

5. Cyclopentyl–SH $\xrightarrow{CH_3ONa}$ Cyclopentyl–$^-SNa^+$ + $CH_3OH$

6. 2-allyl-6-methylphenol (OH) $\xrightarrow{H^+}$ carbocation (OH, +)

**Draw the structure of E-4-chloro-2,3-dimethyl-2-buten-1-ol**

***Solution:***

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_2Cl \\ & C{=}C & \\ HOCH_3 & & CH_3 \end{matrix}$$

**How many possible products will be produced upon dehydration of 1-ethyl-1-cyclopentanol?**

a. 3 b. 4 c. 1

d. 5 e. 2

**The correct answer is (e)**

**ويكون التفاعل كالتالي:**

$CH_2CH_3$ / OH $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $CH_2CH_3$ + $CH-CH_3$

major minor

**يتكون ناتجين فقط في هذا التفاعل**

# الوحـدة الثامنـة
# Chapter Eight

# الإيثـر والإيثرات الحلقية
# Ethers & Epoxides

## (Ethers) الإيثر 1/8

**General formula** $C_n H_{(2n+2)} O$ مشابهه للكحول

**Functional group** $R—O—R'$

***Example:***

$CH_3—O—CH_3$ di methyl ether

### (Nomane clature of ethers) تسميـــة الإيثـــر

❖ يسمى الألكيل على يمين ويسار الأوكسجين حسب الترتيب الهجائي ثم نكتب إيثر.

| | |
|---|---|
| $CH_3—O—CH_2CH_3$ | ethyl methyl ether |
| $CH_3—CH(CH_3)—O—CH=CH_2$ | iso propyl vinyl ether |
| $C_6H_5—O—C(CH_3)_3$ | ter butyl phenyl ether |
| $CH_2=CH—CH_2—O—CH_3$ | allyl methyl ether |
| $C_6H_5—O—C_6H_5$ | di phenyl ether |

❖ أما إذا كانت هنالك صعوبة في تسمية أحد مجموعات الألكيل فإننا نسمي كالسابق، باعتبار ( $-OR$ ) تفرع ونطلق عليها اسم (alkoxy group).

$-OCH_3$ = methoxy

$-OCH_2CH_3$ = ethoxy

$-O-C_6H_5$ = phenoxy

وهكذا

***Example:***

$CH_3-CH(OCH_3)-CH_2CH(Br)-CH_3$ (carbons numbered 1–5)

4-bromo-2-methoxy pentane

Cyclopentane ring (carbons 1–5) with OH and H on C1, $OCH_3$ and H on C2

(cis) 2-methoxy-1-cyclopentanol

Cyclohexane ring (carbons 1–6) with $CH_3$ and $OCH_2CH_3$ on C1

1-ethoxy-1-methyl cyclo hexane

$CH_3CH(OCH_2CH_3)-CH=CH-CH(I)-CH_3$ (carbons numbered 1–6)

2-ethoxy-5-Iodo-3-hexene

***Example:***

Write the structural formula for:

a) di cyclo propyl ether
b) 2-methoxy octane

***Solution:***

a) $C_3H_5-O-C_3H_5$ (cyclopropyl–O–cyclopropyl)

b) $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

***Example:***

**The correct IUPAC name of the following compound is:**

$$CH_3-CH(OCH_3)-CH=CH-CH_2-OH$$

a) Z-2-methoxy-5-pentenol
b) E-4-methoxy-2-pentenol
c) Z-2-methoxy-3-penten-2-ol
d) Z-4-methoxy-2-penten-1-ol
e) E-4-methoxy-2-penten-1-ol

***Solution:***

**The correct answer is (e).**

## (Physical Properties of Ethers) الصفـات للإيثرات الفيزيائيـة

R— O —R′ (Dipol-Dipol inter action) قوى ثنائية القطب

❖ لذلك تمتلك درجات غليان منخفضة (low B.P) مقارنة بالكحول.

❖ الإيثرات التي تمتلك وزن جزيئي قليل (low molecular weight) تذوب مع الكحول (miscible with alcohols) لأن لها القـدرة علـى عمـل روابـط هيدروجينية معها.

$$\underset{\large R}{\overset{}{R-\ddot{O}:}}\text{ -------- }H-\ddot{O}:\ (R)$$

❖ تعامل مجموعة (OR —) معاملة مجموعة (OH —) من حيث الذائبية

## 2/8 محلـــول غرينيـــارد، والمركبـــات العضويـــة الفلزيـــة
## (The Grignard reagent, an organo metallic compounds)

- ❖ يستعمل الإيثر كمـــذيب مناســـب (good solvent) لمحلـــول غرينيـــارد (Grignard reagent)

$$\overset{+\delta}{R}-\overset{-\delta}{X} + Mg \xrightarrow{ether} \overset{-\delta}{R}-\overset{+\delta}{Mg}X$$

بهذا التفاعل قمنا بتحويل ذرة الكربون في مجموعة الألكيل من شحنة جزئية موجبة $\delta^+$ إلى شحنة جزئية سالبة $\delta^-$.

***Example***:

$$CH_3-Br + Mg \xrightarrow{ether} CH_3-MgBr$$

$$C_6H_5-Br + Mg \xrightarrow{ether} C_6H_5-MgBr$$

- ❖ انتبه لهذا التفاعل فقد تم كسر الرابطة بين البنزين و Br – والتفاعلات التي تتضمن كسر الرابطة مع البنزين قليلة.

- ❖ يتفاعل محلول غرينيارد مع الماء أو الكحول حسب التفاعلات التالية:

$$\overset{-\delta}{R}-\overset{+\delta}{Mg}X + \overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{OH} \longrightarrow \underset{alkane}{R-H} + Mg^{+2}(OH^-)X^-$$

$$\overset{-\delta}{R}-\overset{+\delta}{Mg}X + \overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{OR} \longrightarrow \underset{alkane}{R-H} + Mg^{+2}(OR^-)X^-$$

لقد قمنا بتحضير الكان (alkane) من هاليد الألكيل (alkyl halides).

$$R-X \xrightarrow[ether]{Mg} R-MgX \xrightarrow{H_2O} R-H$$

***Example:***

$$CH_3CH_2-Br \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH_2-MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_3$$

(Chlorobenzene) $\xrightarrow[2)H_2O]{1)\,Mg/ether}$ (Benzene)

(Bromocyclopentane) $\xrightarrow[2)D_2O]{1)\,Mg/ether}$ (Deuteriocyclopentane, C–D)

D = Deterium وهو نظير الهيدروجين

ويعامل معاملة الهيدروجين بالتفاعلات.

$\Rightarrow D_2O = H_2O$

| ❖ وتذكر أي مركب يحتوي (D) تكون هذه هي طريقة تحضيره الوحيدة في هذه المادة. |
|---|

$$CH_3CH(I)CH_3 + Mg \xrightarrow{ether} CH_3CH(MgI)CH_3 + HOCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

***Example***:

Is it possible to prepare a Grignard reagent from $HOCH_2CH_2CH_2Br$ and magnesium?

هل ممكن تحضير محلول غرينيارد من تفاعل هذا المركب $HOCH_2CH_2CH_2Br$ مــع المغنيسيوم؟

***Solution:***

لا يمكن (Impossible) لأنه حال تفاعل المغنيسيوم مع Br — فإن الناتج (MgBr —) يتفاعل مع الكحول الموجود بطرف السلسلة.

$$HOCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} \overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{O}CH_2CH_2\overset{-\delta}{C}H_2-\overset{+\delta}{Mg}Br \longrightarrow Br^{-}\overset{+2}{Mg}\,\overset{-}{O}CH_2CH_2CH_3$$

***Example***:

Is it possible or impossible to prepare a grignard reagent from $CH_3OCH_2CH_2CH_2Br$?

هل من الممكن أو الغير ممكن تحضير محلول غرينيارد من هذا المركب $CH_3OCH_2CH_2CH_2Br$?

***Solution***

ممكن (possible) لأن محلول غرينيارد ( MgX –) لا يتفاعل مع الإيثر.

$$CH_3OCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3OCH_2CH_2CH_2-MgBr$$

***Example:***

$$CH_3-C_6H_4-Br \xrightarrow[2)D_2O]{1)Mg/ether} CH_3-C_6H_4-D$$

***Example***:

Show how to prepare $CH_3CHDCH_3$ from $CH_2=CHCH_3$ ?

***Solution***

$$CH_3CH=CH_2 + H-Br \longrightarrow CH_3CH(Br)CH_3 \xrightarrow[2)D_2O]{1)Mg/ether} CH_3CH(D)CH_3$$

***Example***

Show how to prepare $CH_3CHDCH_3$ from $(CH_3)_2CHOH$?

***Solution***

$$\underset{2^{o}}{CH_3CH(OH)-CH_3} \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[2)D_2O]{1)Mg/ether} CH_3CH(D)CH_3$$

## 3/8 مركبـــات الليثيـــوم العضويـــة (Organo Lithium Compounds)

تفاعل الليثيوم (Li) مع هاليدات الألكيل مشابه لحد كبير لتفاعل غرينيارد.

$$R-X + Li \xrightarrow{ether} R-Li + X^-$$

***Example:***

$$CH_3CH_2Br + Li \xrightarrow{ether} CH_3CH_2-Li \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_3$$

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[2)\ D_2O]{1)\ Li/ether} C_6H_5D$$

## تحضيـــر الإيثـــرات (Preparation of Ethers)

$$1)\quad R-OH + H-OR' \underset{H_2SO_4}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-O-R' + H_2O$$

***Example:***

$$CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

❖ لكن هذه الطريقة تكون فعالة لتحضير إيثر متماثـــل "symmetrical ether" فقط، وبسبب وجود الإتزان $\rightleftharpoons$ فإن هذا التفاعل بطيئ نوعاً مـــا وغير مكتمل.

$$CH_3OH + HOCH_2CH_3 \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3-O-CH_2CH_3$$

نواتج جانبية غير مرغوب بها (Pi Products)

$$+ CH_3OCH_3$$

$$+ CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

❖ لاحظ أن هذه الطريقة لم تصلح لتحضير ($CH_3OCH_2CH_3$).

## 2) Williamson Synthesis:

$$R-O^{-}Na^{+} + R'-X \xrightarrow{SN2} R-O-R' + NaX$$

methyl halide > 1° > 2° > 3°

❖ وهذه الطريقة أكثر فاعلية من سابقتها.

***Example:***

$$\underset{\text{methyl}}{CH_3OH} \xrightarrow{PBr_3} CH_3Br$$

$$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2O^{-}Na^{+}$$

$$CH_3CH_2O^{-}Na^{+} + CH_3Br \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3$$

one product only

ناتج واحد فقط

❖ وبما أن التفاعل ($SN_2$)، فإننا نجعل هاليد الألكيل صاحب الرتبة الأقل (ذرة الكربون التي تمتلك أكثر H) ليصبح التفاعل أسرع.

مثلاً لتحضير $CH_3CH_2OCH(CH_3)_2$ توجد طريقتين:

1) $\underset{(1°)}{CH_3CH_2Br} + {}^{+}Na\,{}^{-}O\,CH(CH_3)_2 \longrightarrow$

2) $CH_3CH_2O^{-}Na^{+} + \underset{(2°)}{Br-CH(CH_3)_2} \longrightarrow$

فإننا نختار التفاعل الأول لأنه أسرع لأن هاليد الألكيل في هذا التفاعل رتبته (1°).

***Example:***

Write an equation for the synthesis of $CH_3 - O - CH_2CH_3$ using the Williamson method.

أكتب المعادلة اللازمة لتحضير $CH_3OCH_2CH_3$ حسب طريقة Williamson.

***Solution:***

$$\underset{\text{methyl}}{CH_3Br} + Na^{+}\ O^{-}-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-O-CH_2CH_3$$

❖ ونتذكر أن الـ

(Phenyl halide $C_6H_5-X$ and Vinyl halide $-C=C-X$)

لا تتفاعل حسب ($SN_2$ or $SN_1$) لـذلك نتجنـب أن يـرتبط الهاليـد بهـذه المجموعات عند تحضير الإيثر بطريقة Williamson.

***Example:***

لتحضير $C_6H_5-O-CH(CH_3)-CH_3$ فيجب أن نتبع هذا التفاعل

$$C_6H_5-O^{-}Na^{+} + Br-CH(CH_3)-CH_3 \longrightarrow$$

وليس هذا التفاعل

$$C_6H_5-Br + Na^{+}O^{-}-CH(CH_3)\ CH_3 \not\longrightarrow$$

وكما نتذكر سابقاً

$$C_6H_5-OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5-O^{-}Na^{+}$$

$$\underset{2^{o}}{CH_3-CH(CH_3)-OH} \xrightarrow{PBr_3} CH_3-CH(CH_3)-Br$$

***Example:***

Write equation for the synthesis of the following ethers by the Williamson method.

a) $C_6H_5-O-CH_3$      b) $(CH_3)_3C-O-CH_3$

***Solution:***

a) $C_6H_5-O^{-}Na^{+}$ + $Br-CH_3$ ⟶

b) $(CH_3)_3C-O^{-}Na^{+}$ + $Br-CH_3$ ⟶

Ethers can't be synthesis by Williamson method

إيثرات لا نستطيع تحضيرها حسب طريقة Williamson

1) $C_6H_5-O-C_6H_5$      di phenyl ether

2) $CH_2=CH-O-CH=CH_2$      di vinyl ether

3) $C_6H_5-O-CH=CH_2$      phenyl vinyl ether

***Example:***

**The ether which cannot be synthesized by the Williamson method is:**

a) Dimethyl ether
b) Tert-butyl methyl ether
c) Methyl phenyl ether
d) Benzyl phenyl ether
e) Diphenyl ether

***Solution:***

**<u>The correct answer is (e).</u>**

***Example:***

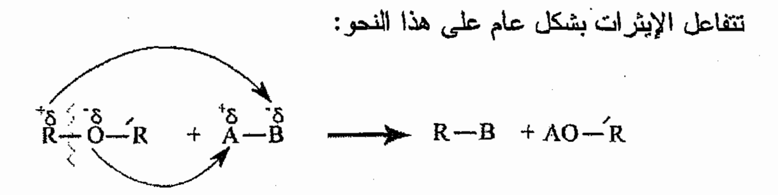
synthesize $(CH_3)_3C-O-CH_3$ from the correspoding alcohol and alkyl halide

$$(CH_3)_3C-OH + Na_{(s)} \longrightarrow (CH_3)_3C-O^- Na^+$$

$$(CH_3)_3C-O^- Na^+ + Br-CH_3 \xrightarrow{SN2} (CH_3)_3C-O-CH_3 + NaBr$$

## Reactions of Ethers 4/8 تفاعـلات الإيثـرات

تتفاعل الإيثرات بشكل عام على هذا النحو:



## 1) Addition of HX:

$$R{-}\ddot{O}{-}R' + H{-}X \longrightarrow R{-}X + HOR' \xrightarrow{HX} R{-}X + R'{-}X$$

- ❖ يجب الانتباه لعدد مولات HX المضافة.
- ❖ في حال إضافة 1 مول من HX فأن X تذهب لذرة الكربون التي تمتلك أقل رتبة (أكبر عدد من ذرات الهيدروجين)

***Example:***

$$CH_3{-}O{-}CH_2CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3{-}Br + HOCH_2CH_3$$

$$CH_3{-}O{-}CH_2CH_3 + 2\,HBr \longrightarrow CH_3Br + BrCH_2CH_3$$

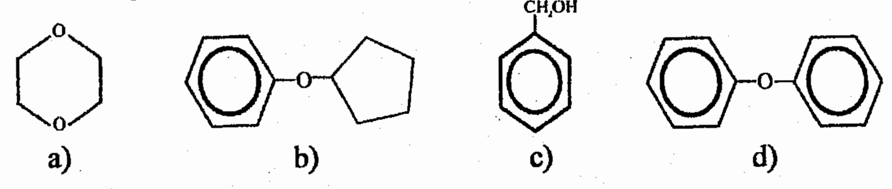
$$CH_3CH_2{-}O{-}CH(CH_3)_2 + HI \longrightarrow CH_3CH_2{-}I + HOCH(CH_3)_2$$

- ❖ لا يمكن لـ (X) أن ترتبط بالفينيل ( $C_6H_5-$ ) أو الـ ( $-C=C-$ Vinyl).

$$C_6H_5{-}OCH_2CH_3 \xrightarrow{HBr} C_6H_5{-}OH + Br\,CH_2CH_3$$

***Example:***

**The compound which does not react with concentrated HBr is:**




***Solution:***

**<u>The correct answer is (d).</u>**

*Example:*

**Give the structure of the main organic product(s) of the following reactions:**

$$C_6H_5-OCH_3 \xrightarrow[\text{heat}]{HBr(excess)}$$

Answer: $C_6H_5-OH + Br-CH_3$

**2) addition of water (Hydration)**

**اضافة الماء (تميؤ)**

$$\overset{+\delta}{R} - \overset{-\delta}{O} - R' + \overset{+\delta}{H} - \overset{-\delta}{OH} \underset{H_2SO_4}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-OH + HOR'$$

❖ لاحظ أن هذا التفاعل هو عكس التفاعل الذي استخدمناه لتحضير الإيثر "بسبب وجود الاتزان يمكن للتفاعل أن يحدث بالإتجاهين"

*Example:*

$$CH_3-O-CH_2CH_3 \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} CH_3OH + HOCH_2CH_3$$

$$C_6H_5-O-CH(CH_3)_2 \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} C_6H_5-OH + HOCH(CH_3)_2$$

## Epoxides (Oxiranes) الايثـرات الحلقيـة 5/8

وأشهر نوع من هذه الايثرات هو (Oxirane)

$$CH_2-CH_2 \text{ (ring via } O\text{)}$$

## Nomane clature of oxiranes

- ❖ بما ان الـــ (Oxirane) حلقة فله القدرة على عمل (cis,trans) او (E,Z).

- ❖ دائماً نبدأ الترقيم من ذرة الاوكسجين.

(trans) 2-ethyl-3-methyl oxirane

(cis) 2,3-dimethyl oxirane

***Example:***

**The IUPAC name of** $CH_3$ / O / $CH_2CH_3$ **is:**

a) Trans-1-methyl-2-ethyloxirane
b) 1-ethyl-2-methyloxirane
c) Trans-1-ethyl-2- methyloxirane
d) Trans-2-ethyl-3-methyl ether
e) Trans-2-ethyl-3- methyloxirane

***Solution:***

**The correct answer is (e).**

## تحضيـــــر الـــ Oxirane

## Preparation of Oxirane

**1. Oxidation by air الاكسدة بواسطة الهواء**

$$>C=C< \; + \; O_2 \xrightarrow[250\,C^{o},\ pressure]{Silver\ Catalyst} >C-C< \ (\text{bridged by } O)$$

❖ وتكون هذه الطريقة صناعية ولا نستخدمها بالمختبر لانهـــا تحتـــاج الـــى ظروف صعبة (Drastic conditions).

**2. Oxidation by organic peroxy acids:**

$$>C=C< \; + \; R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-H \longrightarrow >C-C< \ (\text{bridged by } O) \; + \; R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

organic peroxy acids

ملاحظة:

هذا هو التفاعل الوحيد في كل المادة الذي يحتوي على (corganic peroxy acids)

***Example:***

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH} CH_3-CH-CH_2 \ (\text{bridged by } O)$$

$$\text{cyclohexene} \xrightarrow{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH} \text{cyclohexene oxide (O)}$$

***Example:***

**The reagent which would accomplish the following transformation is:**

$$\text{cyclohexene} \longrightarrow \text{cyclohexene oxide}$$

a) NaOH
b) $CH_3CO_3H$
c) $H_2O, H^+$
d) $CH_3MgBr$
e) $CH_3COOH$

***Solution:***

**<u>The correct answer is (b).</u>**

## Reactions of Epoxides تفاعــلات الايبوكسايــد 6/8

❖ سوف تكون تفاعلات الايبوكسايد تفاعلات اضافة (addition reactions) علــى النحو التالي:

$$>C-\overset{+\delta}{C}< \ (\text{epoxide, } \overset{-\delta}{O}) + \overset{+\delta}{A}-\overset{-\delta}{B} \longrightarrow -\underset{OA}{\overset{|}{C}}-\overset{B}{\underset{|}{C}}-$$

anti addition

### 1. Addition of water (Hyrolysis) اضافة ماء (تميؤ)

$$>C-\overset{+\delta}{C}< \ (\text{epoxide, } \overset{-\delta}{O}) + \overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{OH} \xrightarrow{H^+} -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$$

trans diol

**<u>ملاحظة:</u>**

هذا التفاعل الوحيد في كل المادة الذي نستطيع من خلاله تحضير (trans idol) ونتذكر أننا قمنا بتحضير (cis idol) في تفاعل الألكين مع ($KMnO_4$) في الوحدة الثالثة.

***Example:***

$$CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

(الإتجاه غير مهم)

***Example:***

Cyclohexene oxide $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ trans-1,2-cyclohexanediol (H, OH / OH, H)

**trans**

(الإتجاه مهم)

***Example:*** مهم

Prepare (trans) 1,2-cyclo pentanediol from cyclopentene?

***Solution:***

Cyclopentene $\xrightarrow{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH}$ cyclopentene oxide $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ 1,2-cyclopentanediol (H, OH / OH, H)

(trans)

**2. Addition of Grignard reagent اضافة محلول غرينيارد**

$$\underset{\overset{O}{\delta^-}}{>C-\overset{\delta^+}{C}<} + \overset{\delta^-}{R}-\overset{\delta^+}{Mg}X \longrightarrow -\underset{OMgX}{\overset{|}{C}}-\underset{R}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\text{(hydrolysis)}]{H_2O} -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{R}{\overset{|}{C}}-$$

تميؤ

***Example:***

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3CH_2MgBr} HOCH_2CH_2CH_2CH_3$$

## 3. Addition of organo lithium compounds: اضافة مركبات الليثيوم العضوية

❖ نفس تفاعل غرينيارد

$$\underset{\delta^-}{O}-C-\overset{\delta^+}{C} + \overset{\delta^-}{R}-\overset{\delta^+}{Li} \longrightarrow -\underset{OLi}{\overset{|}{C}}-\underset{R}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{H_2O} -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{R}{\overset{|}{C}}-$$

$$CH_2-CH_2 \text{ (O)} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3\ Li} HOCH_2CH_2CH_3$$

$$CH_2-CH_2 \text{ (O)} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ C_6H_5Li} HOCH_2CH_2-C_6H_5$$

$$CH_2-CH_2 \text{ (O)} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_2{=}CH{-}Li} HOCH_2CH_2-CH{=}CH_2$$

## 4. Addition of alcohols (alcoholysis) اضافة الكحول

$$\underset{\delta^-}{O}-C-\overset{\delta^+}{C} + \overset{\delta^+}{H}-\overset{\delta^-}{OR} \longrightarrow -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{OR}{\underset{|}{C}}-$$

anti addition

***Example:***

$$CH_2-CH_2 \text{ (epoxide, O bridging) } + H-OCH_2CH_3 \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}-\underset{OCH_2CH_3}{CH_2}$$

الإتجاه غير مهم

$$\text{cyclobutene oxide} + H-OCH_3 \longrightarrow \text{(OH, H / H, } OCH_3\text{)}$$

الإتجاه مهم

**trans**

## 7/8 أسئلـــة عامـــة على الوحـــدة

**The compound with the highest boiling point is:**

a. HO OH

b. OH

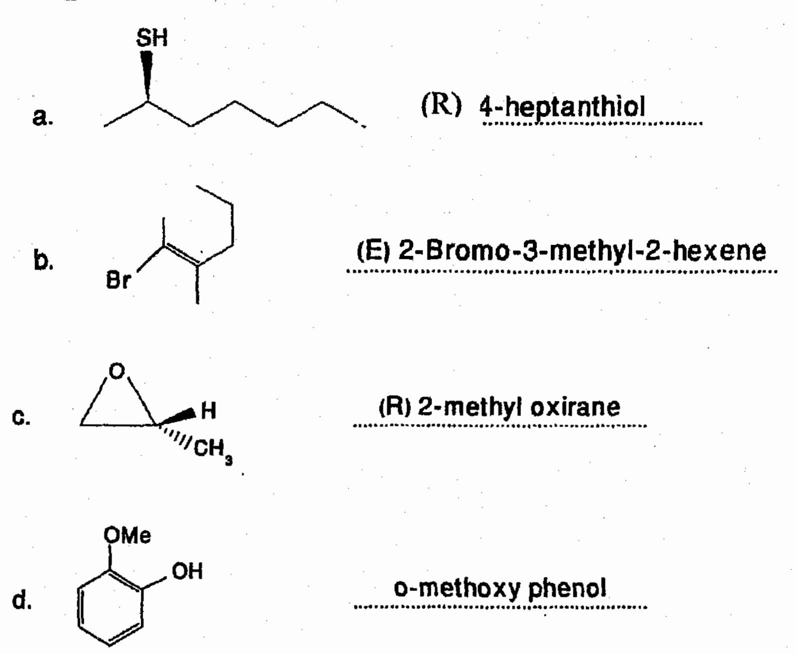
c. HO OH

d. HO O

**The correct answer is (c)**

لأنه يحتوي مجموعتي (OH) وأكبر عدد من ذرات الكربون

**Give the name for each of the following structures, assign the configuration as Z, E, R or S where needed:**




a. (R) 4-heptanthiol

b. (E) 2-Bromo-3-methyl-2-hexene

c. (R) 2-methyl oxirane

d. o-methoxy phenol

**Show how you can synthesize each of the following, starting from cyclopentanol and bromoethane.**

1. (2-ethylcyclopentanol)

*Solution:*

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{ether}} CH_3CH_2MgBr$$

$$\text{cyclopentanol} \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} \text{cyclopentene} + CH_3COOOH \rightarrow \text{cyclopentene oxide}$$

$$CH_3CH_2MgBr + \text{cyclopentene oxide} \xrightarrow{H_3O^+} \text{2-ethylcyclopentanol}$$

2. (ethoxycyclopentane)

*Solution:*

$$\text{cyclopentanol} + Na_{(s)} \longrightarrow \text{cyclopentyl-}O^-Na^+$$

$$\text{cyclopentyl-}O^-Na^+ + CH_3CH_2Br \longrightarrow \text{ethoxycyclopentane}$$

# الوحـدة التاسعـة
# Chapter Nine

## الالدهايـد والكيتـون
## Aldehydes & Ketone

# Nomane clature of aldehyde

نفس تسمية الكحول لكن نستبدل (ol) بـ (al).

| Structure | Name |
|---|---|
| $\overset{5}{C}H_3\overset{4}{C}H(Br)-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}(=O)-H$ | 4-bromo-3-methyl-1-pentanal |
| $H-\overset{1}{C}(=O)-\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}(CH_3)_2-\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H(OH)-\overset{6}{C}H_3$ | 5-hydroxy-3,3-di methyl-1-hexanal |
| $\overset{7}{C}H_2=\overset{6}{C}(I)-\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}(=O)-H$ | 6-Iodo-4-methyl-6-heptene-1-al<br>OR 6-Iodo-4-methyl-6-heptenal |
| $H-\overset{1}{C}(=O)-\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H(CH_3CHCH_3)-\overset{4}{C}H_2C\equiv\overset{6}{C}H$ | 3-iso propyl-5-hexyne-1-al |
| cyclopentane ring (C1–C5), $C_1-C(=O)-H$, $C_3-Br$ | 3-bromo-1-cyclo pentane carbaldehyde |

تعامل OH — على أنها تفرع يدعى بـ hydroxy

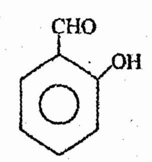
❖ (carbaldahyde) لتدل على وجود ذرة كربون خارج الحلقة هي التي ادت الـى عمل المجموعة الوظيفية (aldehyde)، اذ انه يستحيل ان يكون الدهايـد وتكـون المجموعة الوظيفية على احد ذرات الحلقة.

3-hydroxy-1-cyclohexane carbaldehyde

تذكر

Benzaldehyde

m-methyl benzaldehyde




o-hydroxy benzaldehyde




| | | |
|---|---|---|
| $H-C(=O)-H$ | methanal<br>(Formaldehyde) | (IUPAC)<br>(common name)<br>الإسم الشائع |
| $CH_3C(=O)-H$ | ethanal<br>(Acetaldehyde) | (IUPAC)<br>(common name) |

## 1/9 تسميـــة الكيتونـــات Nomane Clature of Ketones

توجد طريقتين لتسمية الكيتونات:

1. نسمي مجموعتي الألكيل على يمين ويسار مجموعة الكربونيل $\diagup\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\diagdown$ ثم نضيف كلمة (Ketone) (مشابه لتسمية الإيثرات).

***Example:***

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2CH_3$$

ethyl methyl ketone

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

iso propyl phenyl ketone

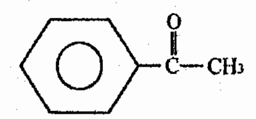
❖ ويكون هذا النوع من التسميات محصورعلى عدد محدود من المركبات.

2. نسمي كما في حالة الكحول مع استبدال (ol) بـــ (one).

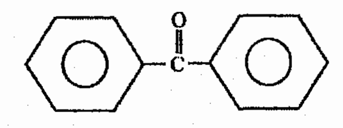
| Structure | Name |
|---|---|
| $CH_3CH_2C(=O)-CH(I)-C(CH_3)_2-CH_3$ (C1–C6) | 4-Iodo-5,5-di methyl-3-hexanone |
| $CH_3C(=O)-CH(C(CH_3)_3)-CH(OH)-CH(Br)-CH_2CH_3$ (C1–C7) | 5-bromo-3-ter butyl-4-hydroxy-2-heptanone |
| $CH_2{=}C(CH_3)-CH_2C(=O)-CH_2CH_3$ (C6–C1) | 5-methyl-5-hexene-3-one |
| $CH_3C(=O)-CH(CH_2CH_3)-CH_2C{\equiv}C-CH_3$ (C1–C7) | 3-ethyl-5-heptyne-2-one |
| Cyclohexanone ring, O on C1, F on C3 | 3-flouro-1-cyclo hexanone |

نلاحظ وجود المجموعة الوظيفية (Functional group) على أحد ذرات الحلقة.

***Example:***




methyl phenyl ketone
(OR) 1-phenyl-1-ethanone (IUPAC)
(acetophenone) Common name




di phenyl ketone
(OR) 1,1-diphenyl methanone (IUPAC)
(Benzophenone) Common name

***Example:***

Write a structure for:

a) Pentanal
b) m-bromo benzaldehyde
c) 2-pentanone
d) Iso propyl methyl ketone
e) Cyclo hexane carbaldehyde
f) 3-pentyne-2-one

***Solution:***

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

b) [benzene ring with CHO at position 1 and Br at meta position]

c) $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

d) $CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

e) [cyclohexane ring bearing $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$]

f) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C\equiv C-CH_3$

***Example:***

Write a correct name for:

a) $(CH_3)_2CHCH_2CH{=}O$

b) $CH_3CH{=}CHCH{=}O$

c) [cyclobutane ring with =O]

d) $CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

***Solution:***

a) 3-methyl-1-butanal
b) 2-butene-1-al
c) Cyclo butanone
d) 3-heptanone

## 2/9 تحضيــر الألدهايــدات والكيتونــات

## Synthesis of Aldehydes and Ketones

### 1. Oxidation of Alcohols:

مر معنا سابقاً في تفاعلات الكحول (reactions of alcohols)

1) $1^{\circ}$ alcohol $\xrightarrow{PCC}$ aldehyde

1) $2^{\circ}$ alcohol $\xrightarrow[\text{مع أي عامل مؤكسد}]{[O]}$ ketone

***Example:***

$C_6H_5CH_2OH$ ($1^{\circ}$) $\xrightarrow{PCC}$ $C_6H_5CH{=}O$ (aldehyde)

Cyclopentanol ($2^{\circ}$, OH) $\xrightarrow{\text{Johne's Reagent}}$ Cyclopentanone (O) (ketone)

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2OH$ ($1^{\circ}$) $\xrightarrow{PCC}$ $CH_3CH(CH_3)-CH_2CH_2C(=O)-H$ (aldehyde)

## 2. Fridel-craft Acylation:

مر معنا سابقا بالوحدة الرابعة

$$C_6H_6 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

***Example:***

$$C_6H_6 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$C_6H_6 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

## 3. Hydration of Alkynes: تميـؤ الألكاينــات

مر معنا بالوحدة الثالثة بتفاعلات الألكاينات

$$-C\equiv C- \xrightarrow[H^+,\ H_2O]{Hg^{+2}} \left[ -\overset{OH}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}- \right]_{\substack{\text{enol}\\ \text{unstable}}} \longrightarrow -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$$

***Example:***

$$CH_3CH_2C\equiv CH \xrightarrow[H^+,\ H_2O]{Hg^+} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[H^+,\ H_2O]{HgSO_4} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

***Example:***

What alkyne would be useful for the synthesis of 2-heptanone?

ماهو الألكاين الذي يلزم لتحضير 2-heptanone؟

***Solution:***

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[H^+,\ H_2O]{Hg^{+2}} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

❖ أما $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$ غير فعال لانه يعطي ناتجين وليس ناتج واحد كالتالي:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[H^+,\ H_2O]{Hg^{+2}} CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

## The carbonyl group مجموعـــة الكربونيـــل 3/9

$$\overset{O\ ^{-}\delta}{\overset{\|}{C}}\ ^{+}\delta$$

Dipol-Dipol interaction

قوى ثنائية القطب

SP2 ⟶ trigonal planar

مثلث مسطح

❖ تمتلك كل من الألدهايدات والكيتونـــات قـــوى ثنائيـــة القطـــب Dipol – dipol interaction لذلك تكون درجة غليانها ( boiling point) اقل من درجة غليـــان الكحول.

❖ تستطيع مجموعة الكربونيل عمل رابطة هيدروجينية مع الكحول والماء.

$$\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O}\text{-------}\overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{O}-H$$

وهذا يفسر ذوبان الأسيتون ( acetone $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$) بالماء.

$$(CH_3)_2C{=}O \cdots\cdots H{-}O{-}H$$

## 4/9 إضافـــة النيكليوفيــل لمجموعـــة الكربونيــل

## Nucleophilic addition to carbonyl group

$$\overset{\delta^-}{O}{=}\overset{\delta^+}{C} \; + \; \overset{\delta^+}{H}{-}\overset{\delta^-}{Nu} \longrightarrow {-}\underset{Nu}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}$$

❖ ويندرج تحت هذا التفاعل عدة تفاعلات وهي:

### 1. Addition of alcohols: formation of hemi acetals and acetals.

**إضافة الكحول : تكوين شبه الأسيتال والأسيتال.**

$$R{-}\overset{\overset{\delta^-}{O}\,\|\,\delta^+}{C}{-}H \; + \; \overset{\delta^+}{H}{-}\overset{\delta^-}{O}R' \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(hemi acetal)}}{R{-}\underset{OR'}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H} \; + \; H{-}OR' \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(acetal)}}{R{-}\underset{OR'}{\overset{OR'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H}$$

❖ يجب الإنتباه لعدد مولات الكحول (R-OH) المضافة

***Example:***

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H-OCH_3 \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2\underset{OCH_3}{\overset{OH}{C}}-H$$

(excess)

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \underset{H^+}{\overset{CH_3OH}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2\underset{OCH_3}{\overset{OCH_3}{C}}-H$$

***Example:***

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2H-OCH_2CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5-\underset{OCH_2CH_3}{\overset{OCH_2CH_3}{C}}-H$$

***Example:***

Write an equation for the reaction of the hemi acetal $CH_3\overset{OH}{CH}-OCH_2CH_3$ With excess ethanol and $H^+$.

***Solution:***

$$CH_3\overset{OH}{CH}-OCH_2CH_3 + H-OCH_2CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{OCH_2CH_3}{CH}-OCH_2CH_3$$

acetal

مهم

$$>C=O + \begin{matrix} H-OCH_2 \\ | \\ H-OCH_2 \end{matrix} \longrightarrow >C\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix}$$

ethylene glycol

***Example:***

$$(CH_3)_2C{=}O + \begin{matrix} H{-}O{-}CH_2 \\ | \\ H{-}O{-}CH_2 \end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix} O{-}CH_2 \\ | \\ O{-}CH_2 \end{matrix}$$

acetone

***Example:***

Write an equation for acid catalyzed reaction between cyclohexanone and the following:

اكتب معادلة تفاعل الـ cyclohexanone مع المركبات التالية بوجود حافز حمضي.

a) Excess ethanol
b) Excess ethylene glycol ($HOCH_2CH_2OH$)

***Solution:***

a) cyclohexanone + $HOCH_2CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$ 1,1-bis($CH_3CH_2O$/$OCH_2CH_3$)cyclohexane

b) cyclohexanone (=O) + $\begin{matrix} H{-}O{-}CH_2 \\ | \\ H{-}O{-}CH_2 \end{matrix} \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$ cyclohexane spiro $\begin{matrix} O{-}CH_2 \\ | \\ O{-}CH_2 \end{matrix}$

❖ وبما انه يوجد لدينا اتزان فإننا نستطيع عكس التفاعل السابق بمفاعلة الأسـيتال (acetal) أو شبه الأسيتال (hemi acetal) مع الماء وحمض ($H^+$).

***Example:***

$$C_6H_5-CH(OCH_3)_2 \underset{H_2O}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2\ CH_3OH$$

$$CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HOCH_3 \underset{H_2O}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3OH$$

$$\text{cyclopentanone ethylene ketal} \underset{H_2O}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \text{cyclopentanone} + \begin{matrix} H-O-CH_2 \\ | \\ H-O-CH_2 \end{matrix}$$

$$\text{1-ethoxycyclohexanol (HO, } OCH_2CH_3\text{)} \underset{H_2O}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \text{cyclohexanone} + CH_3CH_2OH$$

## 2. Addition of water (hydration) إضافة الماء (تميؤ)

$$\overset{O^{-\delta}}{\overset{\|}{C^{+\delta}}} + \overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{OH} \rightleftharpoons -\overset{OH}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-$$

hydrated form الشكل المائي

«unstable» يكون غير مستقر عادة

***Example:***

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(OH)_2$$

(unstable)

$$\text{cyclopentanone} + H_2O \rightleftharpoons \text{cyclopentane-1,1-diol}$$

(unstable)

$$\underset{\text{(chloral)}}{CCl_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} + H_2O \rightleftharpoons CCl_3-CH(OH)_2$$

(Chloral hydrate)

(stable) ← حالة خاصة

***Example***:

Hydrolysis of $CH_3CBr_2CH_3$ with sodium hydroxide does not give $CH_3C(OH)_2CH_3$, instead it gives acetone. Explain

تميؤ $CH_3CBr_2CH_3$ بالتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم لا يعطي $CH_3C(OH)_2CH_3$

وبدلاً من ذلك يعطي أسيتون $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ فسر.

***Solution:***

$$CH_3-C(Br)_2-CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3-C(OH)_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

($OH^-$: من NaOH)

hydrate (unstable) غير مستقر

(stable) مستقر

## 3. Addition of Grignard reagent:

إضافة محلول غرينيارد.

$$\overset{O^{-\delta}}{\underset{}{\overset{\|}{C^{+\delta}}}} + \overset{-\delta}{R}-\overset{+\delta}{MgX} \longrightarrow -\overset{OMgX}{\underset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}- \xrightarrow[H^+]{H_2O} -\overset{OH}{\underset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C$$

في هذا التفاعل سوف نقوم بتحضير كحول من الألدهايد والكيتون.

1) Formaldehyde + Grignard $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ 1° alcohol

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + R-MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} R-\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

***Example:***

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3CH_2-MgBr \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \quad 1^{\circ}$$

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + C_6H_5MgBr \xrightarrow[H^+]{H_2O} C_6H_5CH_2OH \quad 1^{\circ}$$

2) aldehyde + Grignard $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ 2° alcohol

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + R'-MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} R-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-R'$$

***Example:***

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3CH_2-MgBr \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-MgCl \xrightarrow[H^+]{H_2O} C_6H_5-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

3) ketone + Grignard $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ $3^o$ alcohol

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + R''-MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} R-\underset{R''}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-R'$$

***Example:***

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + C_6H_5MgBr \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}(C_6H_5)-CH_3$$

$3^o$

$$\text{cyclopentanone} + CH_3MgCl \xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{1-methylcyclopentanol (OH, } CH_3)$$

$3^o$

***Example:***

Show how each of the following alcohols can be made from a Grignard reagent and acarbonyl compound.

بين كيف تستطيع تحضير هذه الكحولات من تفاعل غرينيارد مع مركبات الكربونيل.

a) $C_6H_5-CH_2OH$    b) $C_6H_5-C(CH_3)_2OH$

c) 1-methylcyclopentanol (cyclopentane ring with $CH_3$ and $OH$)    d) $CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$

***Solution:***

a) $H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + C_6H_5MgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_6H_5-CH_2OH$ ($1^o$)

b) $C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 + CH_3MgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_6H_5-\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)-CH_3$ ($3^o$)

(OR) $CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 + C_6H_5MgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_6H_5-\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)-CH_3$ ($3^o$)

c) cyclopentanone $+ CH_3MgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+}$ 1-methylcyclopentanol ($OH$, $CH_3$) ($3^o$)    لا توجد طريقة أخرى

d) $CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$

(OR) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + CH_3MgBr \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$

## 4) addition of acetylides:

$$\overset{\delta^-}{O}=\overset{\delta^+}{C}< \; + \; {}^{+}Na\,{}^{-}\!:C\equiv C-R \longrightarrow -\underset{\underset{C\equiv C-R}{|}}{\overset{\overset{O^-Na^+}{|}}{C}}- \xrightarrow[H_2O]{H^+} -\underset{\underset{C\equiv C-R}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-$$

ونذكر بأن

$$R-C\equiv CH \; + \; Na^+\,NH_2^- \longrightarrow R-C\equiv C\!:^-\,Na^+$$

***Example:***

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + {}^{+}Na\,{}^{-}\!:C\equiv CCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{\overset{O^-Na^+}{|}}{C}H-C\equiv CCH_3 \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3CH_2\overset{\overset{OH}{|}}{C}H-C\equiv CCH_3$$

$$C_5H_9-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \; + \; {}^{+}Na\,{}^{-}\!:C\equiv CH \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_5H_9-\overset{\overset{OH}{|}}{C}H-C\equiv CH$$

(cyclopentyl)

$$\text{cyclohexanone} \; + \; {}^{+}Na\,{}^{-}\!:C\equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{H^+} \text{1-(HO)-1-}(C\equiv CCH_2CH_3)\text{cyclohexane}$$

## 5) addition of hydrogen cyanide (cyano hydrins)

إضافة سيانيد الهيدروجين.

$$\overset{\delta^-}{O}=\overset{\delta^+}{C}< \; + \; \overset{\delta^+}{H}-\overset{\delta^-}{CN} \longrightarrow -\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-$$

*Example:*

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H-CN \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}H}$$

$$\text{Cyclopentanone} + H-CN \longrightarrow \text{1-hydroxycyclopentanecarbonitrile (HO, CN)}$$

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3 + H-CN \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2CH_3$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H-CN \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}H}$$

## 6) Reaction of carbonyl with amines:

تفاعل مجموعة الكربونيل مع الأمينات

$$>C=O + H_2N-Z \longrightarrow >C=N-Z + H_2O$$

$$-Z = \quad -OH,\ -NH_2,\ -C_6H_5,\ -NH-C_6H_5,\ \ldots\ldots$$

***Example:***

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2N-NH_2 \longrightarrow CH_3\overset{N-NH_2}{\overset{\|}{C}}CH_3 + H_2O$$

$$\text{cyclopentanone} + H_2N-OH \longrightarrow \text{cyclopentanone oxime (=NOH)} + H_2O$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow CH_3\overset{N-NH-C_6H_5}{\overset{\|}{C}H}$$

## 5/9 اختـــزال مركبـــات الكربونيـــل

## <u>Reduction of carbonyl compounds</u>

1) $$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[R]} R-\overset{OH}{\overset{|}{C}H_2}$$

aldehyde → $1^{o}$ alcohol

2) $$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow{[R]} R-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-R'$$

ketone → $2^{o}$ alcohol

والعوامل المختزلة (reducing agents) المستخدمة هي:

1. $LiAlH_4$
2. $NaBH_4$
3. $H_2/Ni$

(1 و 2): (خاص بـ $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ )

(3): يقوم بتكسير الروابط الثنائية والثلاثية جميعها

***Example:***

$$\text{cyclopentanone (ketone)} \xrightarrow[\text{2) } H_2O, H^+]{\text{1) } LiAlH_4} \text{cyclopentanol}$$

$$\underset{\text{aldehyde}}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} \xrightarrow{NaBH_4} \underset{(1^o)}{C_6H_5CH_2OH}$$

$$CH_2=CH-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}H_2$$

$$CH_2=CH-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{NaBH_4} CH_2=CHCH_2CH_2OH$$

## 6/9 اكسـدة مركبـات الكربونيـل

## Oxidation of Carbonyl Compounds

1)

$$\text{aldehyde} \xrightarrow{[O]} \text{carboxylic acid}$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

2)

$$\text{Ketone} \xrightarrow{[O]} \text{No Reaction}$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\acute{R}$$

❖ والعوامل المؤكسدة التي نستخدمها هنا:

1. Johne's reagent ($CrO_3/H^+$)
2. $K_2Cr_2O_7$
3. $KMnO_4$
4. $Ag_2O$

***Example:***

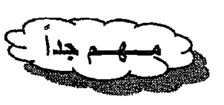
$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[\text{Reagent}]{\text{Johne's}} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

$$C_5H_9-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{Ag_2O} C_5H_9-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[\text{(Johne's Reagent)}]{CrO_3/H^+} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$$

## 7/9 فحــص المرآة الفضيــة لتولنــز

## Tollen's silver mirror test




❖ نقوم بهذا التفاعل للتمييز بين الالدهايد والكيتوين.

$$\underset{\text{aldehyde}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H} + 2\,Ag(NH_3)_2^+ + 3\,OH^- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + \underset{\substack{\text{silver mirror}\\ \text{(مرآة فضية)}}}{2\,Ag\downarrow} + 4\,NH_3\uparrow + H_2O$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + 2\,Ag(NH_3)_2^+ + 3\,OH^- \longrightarrow \text{No reaction}$$

***Example:***

**Distinguish between cyclohexane carbaldehyd and cyclohexanon?**

للتمييز بين هذين المركبين

نستخدم تفاعل تولنز (Tollen's reaction)

$$C_6H_{11}CHO + 2\,Ag(NH_3)_2^+ + 3\,OH^- \longrightarrow C_6H_{11}COO^- + 2\,Ag\downarrow + 4\,NH_3\uparrow + 2H_2O$$

silver mirror

(مرآة فضية)

$$C_6H_{10}O + 2\,Ag(NH_3)_2^+ + 3\,OH^- \longrightarrow \text{No Reaction}$$

## 8/9 أسئلة عامة على الوحدة

**show how you can synthesize each of the following compounds indicate any needed reagents.**

1- Acetone $CH_3-CO-CH_3$ from an alkyne.

$$CH_3C\equiv CH \xrightarrow[H_2SO_4\ /\ H_2O]{HgSO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2- (cyclopentylmethanol, cyclopentane ring with $CH_2OH$) from an alkene.

$$\text{methylenecyclopentane } (=CH_2) \xrightarrow[2)\ H_2O_2,\ OH^-]{1)\ BH_3} \text{cyclopentyl}-CH_2OH$$

للتواصل مع المؤلف
0795306216

# الوحدة العاشرة
# Chapter Ten

# الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها
# Carboxylic Acids & their Derivatives

**General formula (الصيغـــة العامـــة) = $C_n H_{2n} O_2$**

**Functional group (المجموعة الوظيفية) =** $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

***Example:***

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ acetic acid

## 1/10 تسميـــة الاحمـــاض الكربوكسيليـــة

## Nomane clature of carboxylic acids

❖ نفس تسمية الكحول ولكن نستبدل (ol) بـــ ( oic + acid).

***Example:***

$\underset{5}{CH_3}\underset{4}{\overset{Br}{CH}}\underset{3}{CH_2}\underset{2}{\overset{CH_3}{CH}}-\underset{1}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-OH$ 4-bromo-2-methyl-1-pentanoic acid

$\underset{6}{CH_2}=\underset{5}{\overset{Cl}{C}}-\underset{4}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}}-\underset{3}{CH_2}\underset{2}{CH_2}\underset{1}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-OH$ 5-chloro-4,4-di methyl-5-hexene-1-oic acid

(OR) 5-chloro-4,4-di methyl-5-hexanoic acid

$HO\underset{1}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-\underset{2}{CH_2}\underset{3}{\underset{OH}{CH}}-\underset{4}{C}\equiv\underset{5}{C}-\underset{6}{CH_3}$ 3-hydroxy-4-hexyne-1-oic acid

$\underset{6}{CH_3}\underset{5}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-\underset{4}{\underset{Br}{CH}}-\underset{3}{CH_2}\underset{2}{\overset{CH_3}{CH}}-\underset{1}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-OH$ 4-bromo-2-methyl-5-oxo-1-hexanoic acid

❖ في حال وجود مجموعة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ فإن $\overset{O}{\|}$ تعامل على انها تفرع وتسمى (oxo).

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}_7-CH_2{}_6-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}_5-\underset{CH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}_4-CH_2{}_3-CH_2{}_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}_1OH$$

4-iso propyl-5-hydroxy-7-oxo-1-heptanoic acid

3-hydroxy-1-cyclo pentane carboxylic acid

❖ لاحظ وجود المجموعة الوظيفية خارج الحلقة وليس ضمن ذرات الكربون للحلقــة لذلك كتبنا (carboxylic acids) للدلالة على وحود ذرة كربون خارج الحلقة.

(cis) 2-bromo-1-cyclo propane carboxylic acid

(trans) 1,4-dimethyl-1-cyclo hexane carboxylic acid

تذكر

Benzoic acid

m-amino Benzoic acid

p-bromo Benzoic acid

***Example:***

Write the structure for :

a) 3-Bromo butanoic acid
b) 2-hydroxy-2-methyl prpoanoic acid
c) 2-butynoic acid
d) 5-methyl-6-oxo hexanoic acid
e) (trans) 4-methyl cyclo hexan carboxylic acid
f) m-nitro benzoic acid.

***Solution:***

a) $CH_3CH(Br)CH_2C(=O)-OH$

b) $CH_3-C(OH)(CH_3)-C(=O)OH$

c) $CH_3C\equiv C-C(=O)-OH$

d) $HC(=O)-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2C(=O)OH$

e) (trans) 4-methyl cyclohexane ring with $CO_2H$ and H on one carbon, $CH_3$ and H on the opposite carbon

f) benzene ring with $CO_2H$ and $NO_2$ (meta)

***Example:***

Give an IUPAC name for:

a) $C_6H_5-CH_2CO_2H$

b) $Cl_2CH-CO_2H$

c) $CH_3CH=CHCO_2H$

d) $(CH_3)_3CCO_2H$

e) cyclopropyl$-COOH$

f) $CH_3-C_6H_4-COOH$

***Solution:***

a) 2-phenyl ethonoic acid.

b) 2,2-dichloro ethanoic acid

c) 2-butenoic acid

d) 2,2-dimethyl propanoic acid

e) Cyclo propane carboxylic acid

f) p-methyl benzoic acid

***Example:***

$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ — 1,4-butane dioic acid

$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{Br}{CH}-CH=\underset{CH_3}{C}-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$ — 5-bromo-3-methyl-3-hexene-1,6-dioic acid

$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C\equiv C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ — 2-butyne-1,4-dioic acid (OR) butyne dioic acid

لا يوجد أرقام هنا لأن وضع المجموعات في أماكنها إجباري

$(HO_2C)(H)C=C(CO_2H)(H)$ — (cis) 2-butene dioic acid "maliec acid"

$(HO_2C)(H)C=C(H)(CO_2H)$ — (trans) 2-butene dioic acid "fumaric acid"

$C_6H_4(CO_2H)_2$

phthalic acid (— O)

isophthalic acid (— m)

terephthalic acid (— p)

## Acyl group:

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ = acyl group

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ = Formyl

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ = Acetyl

$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ = Propanoyl

$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ = Benzoyl

***Example:***

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$ Acetyl chloride

$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Br$ Benzoyl bromide

$CO_2H$ / $C-CH_3$ (with C=O) on benzene ring — 4-acetyl benzoic acid

$\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ on ring — formyl cyclo pentane
(OR) cyclo pentane carbaldehyde

2/10 الصفات الفيزيائية للاحماض الكربوكسيلية

**Physical properties of carboxylic acids:**

❖ تمتلك الاحماض الكربوكسيلية درجات غليان مرتفعة لامتلاكها رابطة هيدروجينية (hydrogen bonding).

❖ وتقوم الاحماض الكربوكسيلية بعمل رابطتين هيدروجينيتين بين بعضها البعض (dimer).

$$R-C(=O\cdots H-O)(-O-H\cdots O=)C-R$$

(Dimer)

لذلك تمتلك درجات غليان (B.P) أعلى من الكحول

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > R-OH$$

B.P. ↑

❖ والاحماض الكربوكسيلية التي تمتلك كتلة مولية منخفضة (low molecular weight) تكون ذائبة بالماء (miscible with water) على قاعدة (like dissolve like) .

***Example:***

Acetic acid ($CH_3CO_2H$) completely miscible with water.

## <u>Acidity of carboxylic acids حامضية الاحماض الكربوكسيلية 4/10</u>

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H^+$$

carboxylate anion
(stable)

$$R-\overset{:O:}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}:^- \longleftrightarrow R-\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{C}}=\ddot{O}$$

وهذا الطنين(resonance) هو السبب باستقرار الـ (carboxylate anion) وبذلك زيادة حامضية الاحماض الكربوكسيلية.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > R-OH$$

$\longleftarrow$ acidity $\uparrow$

❖ ومما ورد سابقاً في هذه المادة نتذكر :

a) no. of deactivating groups$\uparrow \Rightarrow$ acidity $\uparrow$

b) no. of activating groups $\uparrow \Rightarrow$ acidity $\downarrow$

***Example:***

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

($CH_3$: activating group)

m-nitrobenzoic acid ($NO_2$) > benzoic acid ($C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$) > m-methylbenzoic acid ($CH_3$)

$\longleftarrow$ acidity $\uparrow$

***Example:***

In each of the following pairs of acids, which would be expected to be the stronger?

في كل زوج من الاحماض التالية من تتوقع ان يكون الحمض الاقوى؟

a) $Cl-CH_2CO_2H$ OR $Br\,CH_2CO_2H$

b) [benzene ring with $CO_2H$ and ortho-Br] OR [benzene ring with $CO_2H$ and meta-Br]

c) $CCl_3CO_2H$ OR $CF_3CO_2H$

d) [benzene ring with $CO_2H$] OR [benzene ring with $CO_2H$ and para-$OCH_3$]

e) $Cl-CH_2CH_2CO_2H$ OR $CH_3CH\,Cl\,CO_2H$

***Solution:***

a) $Cl-CH_2CO_2H$ — لأن الكهروسلبية لـ Cl أعلى من Br

b) [benzene ring with $CO_2H$ and ortho-Br] — لأن الـ Br (deactivating) أقرب للمجموعة الحامضية ( $-CO_2H$ )

c) $CF_3CO_2H$ — لأن الكهروسلبية لـ F > Cl

d) [benzene ring with $CO_2H$]

e) $CH_3CH(Cl)CO_2H$ — لأن الـ Cl (deactivating) أقرب للمجموعة الحامضية ( $-CO_2H$ )

## Conversion of Acids to Salts تحويـل الأحمـاض لأمـلاح 5/10

$$\underset{\text{(acid)}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{(base)}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{sodium carboxylate}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{-}\,Na^{+}} + H_2O$$

***Example:***

$$\underset{\text{acetic acid}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{sodium acetate}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{-}\,Na^{+}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzoic acid}}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + KOH \longrightarrow \underset{\text{Potassium benzoate}}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{-}\,K^{+}} + H_2O$$

$$\underset{\text{butanoic acid}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{ammonium butanoate}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{-}\,NH_4^{+}}$$

## Preperation of Acids تحضيـر الأحمـاض 5/10

### 1) Oxidation of pimary (1°) alcohol:

مر معنا سابقاً

$$R-\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

***Example:***

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{H}^+ \text{ (John's reagent)}]{CrO_3} CH_3CH_2COOH$$

$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[H^+]{CrO_3} C_6H_5COOH$$

## 2) Oxidation of aldehyde

مر معنا سابقاً

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

***Example:***

$$C_5H_9CHO \xrightarrow[H^+]{Ag_2O} C_5H_9COOH$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{reagent}]{\text{John's}} CH_3CH_2CH_2COOH$$

## 3) Oxidation of aromatic sid chain

أكسدة السلسلة المتصلة بالبنزين

$$C_6H_5-CH_2-R \xrightarrow[\text{heat}]{KMnO_4} C_6H_5-CO_2H$$

Benzoic acid

يجب أن تمتلك ذرتين هيدروجين على الأقل

$$C_6H_5-CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{heat}]{KMnO_4} C_6H_5-CO_2H$$

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow[\text{heat}]{KMnO_4} HO_2C-C_6H_4-CO_2H$$

terphthalic acid

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{heat}]{KMnO_4} C_6H_4(CO_2H)_2$$

phthalic acid

وبالعودة لما مرّ معنا في الوحدة الرابعة

***Example:***

Prepare Benzoic acid from Benzene?

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{NCl_3} C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[\text{heat}]{KMnO_4} C_6H_5-CO_2H$$

***Example:***

Prepare 4-nitro Benzoic acid from Benzene?

$$\text{Benzene} \longrightarrow \text{4-nitrobenzoic acid } (CO_2H \text{ dea } (\text{— m}),\ NO_2 \text{ dea } (\text{— m}))$$

❖ بما أن كلا المجموعتين على الحلقة توجه على موقع (m) والعلاقة بين المجموعتين في الناتج هو (P ـــ ) فهذا يعني أن إحدى المجموعات أضيفت بأكثر من خطوة وهي ($CO_2H$ ـــ )

$$\text{Benzene} \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} \text{Toluene } ((o,p)\ CH_3) \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \text{4-nitrotoluene} \xrightarrow[heat]{KMnO_4} \text{4-nitrobenzoic acid}$$

## 4) reactions of Grignard reagent with carbon dioxide:

تفاعل محلول غرينيارد مع ثاني اكسيد الكربون

$$O{=}\overset{+\delta}{C}{=}\overset{-\delta}{O} + \overset{-\delta}{R}{-}\overset{+\delta}{Mg}X \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OMgX \xrightarrow{H_3O^+} R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

***Example:***

$$CH_3CH_2{-}MgBr + CO_2 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} C_6H_5CO_2H$$

$$C_5H_9MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} C_5H_9CO_2H$$

***Example:***

Show how $(CH_3)_3C-Br$ can be converted to $(CH_3)_3CCO_2H$?

وضح كيف $(CH_3)_3C-Br$ يستطيع ان يتحول الى $(CH_3)_3CCO_2H$

***Solution:***

$$(CH_3)_3C-Mg \xrightarrow[\text{ether}]{Mg} (CH_3)_3C-MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)CO_2} (CH_3)_3CCO_2H$$

❖ ملاحظة مهمة:

في هذا السؤال قمنا بتحضير حمض كربوكسيلي (carboxylic acid) من هاليد الالكيل (alkyl halide) بزيادة ذرة كربون واحدة فقط.

***Example:***

$$\text{cyclohexyl-Cl} \xrightarrow[\text{ether}]{Mg} \text{cyclohexyl-MgCl} \xrightarrow[2)\ H_3O]{1)CO_2} \text{cyclohexyl-}CO_2H$$

***Example:*** مــهــم جداً

Devise synthesis of butanoic acid ($CH_3CH_2CH_2CO_2H$) from 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$)

اقترح طريقة تحضير ($CH_3CH_2CH_2CO_2H$) من ($CH_3CH_2CH_2OH$)

$$\underset{\text{(3 carbons atoms)}}{CH_3CH_2CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{(4 carbons atoms)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H}$$

إنــتـبـه

$$\underset{1^{\circ}}{CH_3CH_2CH_2OH} \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{ether}]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)\ CO_2} CH_3CH_2CH_2CO_2H$$

## 5) Hydrolysis of cyaniden تميؤ السيانيد

$$R-C\equiv N + 2\,H_2O \xrightarrow{NaOH} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-Na^+ + NH_3 \xrightarrow{H^+} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

***Example:***

$$CH_3CH_2-CN \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ H_2O\ /\ NaOH} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$\text{cyclobutyl}-CN \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ H_2O\ /\ NaOH} \text{cyclobutyl}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$C_6H_5CH_2Br + CN^- \xrightarrow{SN_2} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ H_2O\ /\ NaOH} C_6H_5CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

❖ نلاحظ ان هذا التفاعل والتفاعل السابق يقومان بنفس العمل وهو تحضير حمض كربوكسيلي (carboxylic acid) من هاليد الالكيل (alkyl halide) بزيادة ذرة كربون واحدة.

❖ لكن الاختلاف بينهما هو ان التفاعل السابق (غرينيارد) يكون اشمل بحيث يمكنه تحضير كل من $C_6H_5CO_2H$ , $CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$ بينما يعجز التفاعل الحالي عن ذلك

لتذكرنا ان الــ:

1) phenyl halide $C_6H_5-X$

2) Vinyl halide $CH_2=CH-X$

لا تتفاعل حسب (SN2 او SN1)

a) $C_6H_5Br \xrightarrow[\text{ether}]{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} C_6H_5CO_2H$

b) $C_6H_5Br + CN^- \longrightarrow$ no reaction

***Example:***

a) $CH_2=CH-Br \xrightarrow[\text{ether}]{Mg} CH_2=CH-MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

b) $CH_2=CH-Br + CN^- \longrightarrow$ no reaction

## مشــــتقات الاحمـــاض Carboxylic Acid Derivatives 6/10 لكربوكسيلية

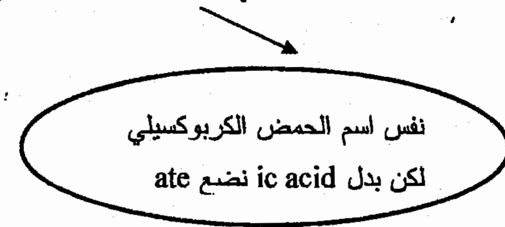
❖ يوجد لدينا اربع مشتقات للاحماض الكربوكسيلية وهي:

**1) Esters الاسترات**

**Functional group (المجموعة الوظيفية)** = $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$

**<u>Nomane clature of esters تسمية الاسترات</u>**

Name of esters = name of alkyl + name of carboxylate



***Example:***

$$\underbrace{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-}_{acetate}O-\underbrace{CH_2CH_3}_{ethyl} = \text{ethyl acetate}$$

$$\underbrace{C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-}_{Benzoate}O-\underbrace{CH_3}_{methyl} = \text{methyl Benzoate}$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_5 = \text{phenyl acetate}$$

$$H\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_3 = \text{ethyl Formate}$$

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_3H_5 = \text{Cyclo Propyl Propanoate}$$

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 = \text{iso propyl acetate}$$

### تحضيــر الاستــر (طريقـــة فيشــر)
**Preparation of ester (fischer esterfication)**

***Example:***

عادة تكون $H_2SO_4$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H-O\acute{R} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\acute{R} + H_2O$$

***Example:***

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + HOCH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + HOCH_2CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_3 + H_2O$$

$$(CH_3)_3C-OH + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

### الاستـرات الحلقيــة (Cyclic Ester) (Lactones)

في حال وجود مجموعة الكربوكيسل ($—CO_2H$) ومجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) بنفس السلسلة فان تفاعل يحدث بينهما مكوناً الــ lactones.

***Example:***

$$HOCH_2CH_2CH_2COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \gamma\text{-butyrolactone (5-membered lactone ring)}$$

$$CH_3-CH(OH)-CH_2CH(Br)CH_2C(=O)-OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \text{4-bromo-substituted 6-membered lactone ring}$$

$$HOCH_2-CH(CH_3)-C(=O)-OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \text{3-methyl-substituted 4-membered lactone ring}$$

## Reactions of Esters تفاعلات الاسترات

### 1. Saponification of esters

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{R'} + \overset{+}{Na}\,\overset{-}{OH} \xrightarrow[H_2O]{heat} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}\,\overset{+}{Na} + HO-R'$$

***Example:***

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + \overset{+}{Na}\,\overset{-}{OH} \xrightarrow[H_2O]{heat} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}\,\overset{+}{Na} + HOCH_3$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3 + \overset{+}{Na}\,\overset{-}{OH} \xrightarrow[H_2O]{heat} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}\,\overset{+}{Na} + HOCH_2CH_3$$

## 2. Ammonolysis of esters:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{+\delta}-\overset{-\delta}{O}R' + \overset{+\delta}{H}-\overset{-\delta}{N} \xrightarrow{ether} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N- + HO-R'$$

amide   alcohol

***Example:***

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + NH_3\ (H-NH_2) \xrightarrow{ether} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HOCH_3$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\text{cyclopropyl} + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{ether} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)_2 + HO-\text{cyclopropyl}$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + H_2NCH_3 \xrightarrow{ether} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_3 + HOCH_3$$

## 3. Reactions of esters with grignard reagent:

**تفاعل الاستر مع محلول غرينيارد**

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + {}''R-MgX \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-{}''R + {}''R-MgX \xrightarrow{H_3O^+} R-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{{}''R}{\underset{|}{C}}}}-{}''R$$

(keton)

3° alcohol

***Example:***

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)CH_3CH_2CH_2MgBr} CH_3CH_2\underset{CH_2CH_2CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_2CH_2CH_3$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)\ CH_3CH_2MgBr} C_6H_5-\underset{CH_2CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)\ C_6H_5-MgBr} CH_3CH_2\underset{C_6H_5}{\overset{OH}{C}}-C_6H_5$$

$$C_3H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)\ C_6H_5-MgBr} C_3H_5-\underset{C_6H_5}{\overset{OH}{C}}-C_6H_5$$

## 4. Reduction of esters اختزال الاسترات

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' \xrightarrow[]{[R]\ (LiAlH_4)} R-CH_2OH + HO-R'$$

***Example:***

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)\ LiAlH_4} C_6H_5-CH_2OH + CH_3\overset{OH}{CH}CH_3$$

$$CH_3CH{=}CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)LiAlH_4} CH_3CH{=}CHCH_2OH + HOCH_3$$

$$\text{(cyclopentyl)}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3 \xrightarrow[2)H_3O^+]{1)LiAlH_4} \text{(cyclopentyl)}-CH_2OH + HOCH_2CH_3$$

## 2) Acyl halides

**Functional group (المجموعة الوظيفية)** = $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$

***Example:***

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

Acetyl Chloride

## Preparation of acyl halide

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{or } PCl_5]{SOCl_2} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

***Example:***

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

Benzoyl chloride

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + PCl_5 \longrightarrow H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

Formayl chloride

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

propanoyl chloride

## Reaction of acid halides

### 1. Hydrolysis التميؤ

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{+\delta}-Cl^{-\delta} + H^{+\delta}-OH^{-\delta} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCl$$

***Example:***

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCl$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCl$$

$$C_5H_9-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2O \longrightarrow C_5H_9-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

## 2. Ammonylisis

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}{}^{+\delta}-Cl^{-\delta} + H^{+\delta}-\underset{|}{N}^{-\delta}- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{|}{N}- + HCl$$

amide

***Example:***

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + HCl$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + HN(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2 + HCl$$

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + H_2NCH_2CH_3 \longrightarrow H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHCH_2CH_3 + HCl$$

## 3. Acid anhydride الحمض اللامائي

**Functional group (المجموعة الوظيفية) =** $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$

***Example:***

Acetic Anhydride $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

## Preparation of acid anhydride 7/10 تحضير الحمض اللامائي

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow{Heat} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + H_2O$$

**ملاحظة:**

إسم الحمض اللامائي يأتي من إسم الحمض الكربوكسيلي الذي يحضر منه مع إستبدال كلمة (acid) بكلمة (anhydride).

***Example:***

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{Heat} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

Acetic Acid — Acetic Anhydride

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + H_2O$$

Benzoic Acid — Benzoic Anhydride

$$\text{maleic acid} \xrightarrow{135\ C^o} \text{maleic anhydride} + H_2O$$

maleic acid — maleic anhydride

$$\text{Phthalic Acid} \xrightarrow{Heat} \text{Phthalic Anhydride} + H_2O$$

Phthalic Acid — Phthalic Anhydride

## Reaction of acid anhydride 8/10 تفاعلات الحمض اللامائي

$$CH_3C(=O)-O-C(=O)-CH_3$$

acetic anhydride

b.p. 139.5 $C^{o}$

$$\xrightarrow{HO-H} CH_3C(=O)-OH + CH_3C(=O)-OH$$

acid

$$\xrightarrow{RO-H} CH_3C(=O)-OR + CH_3C(=O)-OH$$

ester

$$\xrightarrow{H_2N-H} CH_3C(=O)-NH_2 + CH_3C(=O)-OH$$

amide

***Example:***

$$CH_3C(=O)-O-C(=O)-CH_3 + H_2O \longrightarrow 2CH_3C(=O)OH$$

$$C_6H_4(CO)_2O + H-OCH_3 \longrightarrow C_6H_4(C(=O)-OCH_3)(C(=O)-OH)$$

$$C_6H_5-C(=O)-O-C(=O)-C_6H_5 + NH_3 \longrightarrow C_6H_5-C(=O)-NH_2 + HO-C(=O)-C_6H_5$$

## 4. Amids الاميدات

**Functional group (المجموعة الوظيفية) =** $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{|}{N}-$

***Example:***

$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$ Formamide

## <u>Nomane alture of amides تسميـــة الاميــدات 9/10</u>

تكون التسمية تمامـــاً كمـــا فـــي الاحمـــاض الكربوكســيلية مـــن اســتبدال (ic acid) بـــ (amide)

$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ → $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$

aceticacid → acetamide

$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ → $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$

Benzoic acid → Benzo amide

$H\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ → $H\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$

Formic acid → Form amide

$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ → $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$

propanic acid → propane amide

## Physical Properties of Amides الصفــات الفيزيائيــة للأميــدات

❖ كل الأميدات التي تكون ذرة النيتروجين فيها مرتبطة بذرة هيدروجين تمتلك رابطــة هيدروجينية (H–Bonding) وبذلك تمتلك درجات الغليان (B.P) مرتفعة.

***Example:***

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \qquad C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHCH_3$$

أما إذا لم تكن ذرة النيتروجين مرتبطة بذرة هيدروجين ⇐ فإنها تمتلك قوى ثنائية القطب (Dipol-Dipol) ⇐ درجات غليان (B.P) منخفضة مقارنة بالمركبات السابقة.

***Example:***

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$$

## 10/10تفاعــلات الأميــدات Reactions of Amides

**1) Hydrolysis (التميؤ)**

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}^{\delta+}-\overset{\delta-}{NH_2} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH} \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + NH_3$$

***Example:***

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3$$

## 2) Reduction of Amides إختزال الأميدات

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow[\text{ether}]{LiAlH_4} \underset{\text{amine}}{R-CH_2NH_2}$$

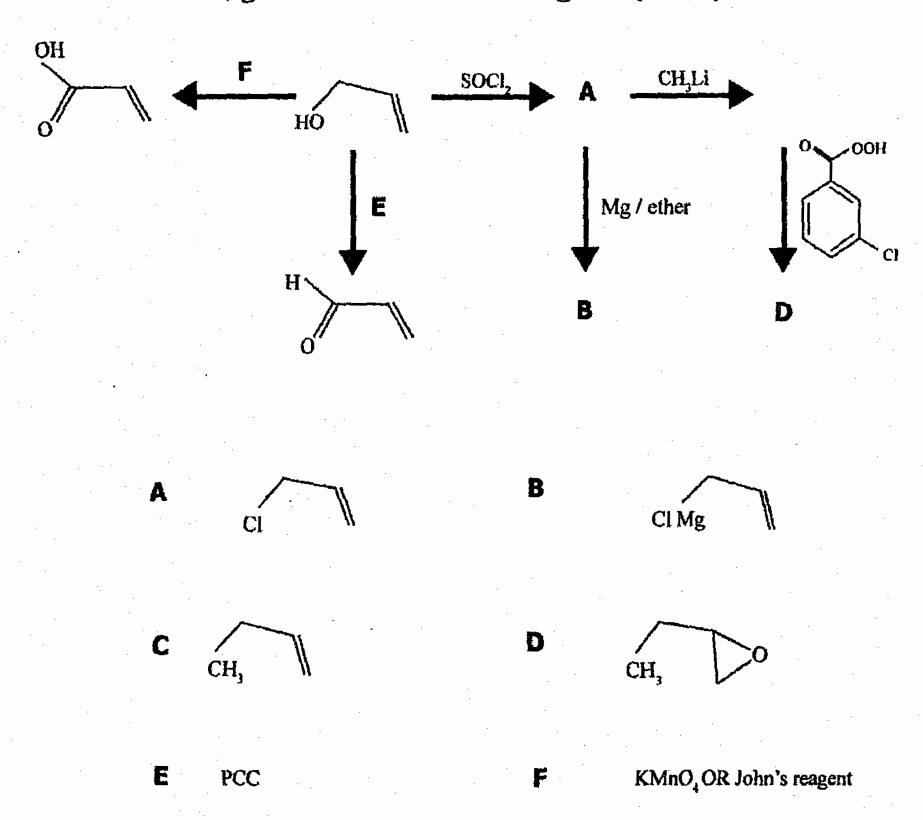
***Example:***

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5-CH_2NH_2$$

$$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2NH_2$$

## 11/10 أسئلة عامة على الوحدة

**For this schem, give the structure or reagents (A – F)**



# الوحدة الحادية عشرة
# Chapter Eleven

## الأمينـــات
## Amines

**Functional group (المجموعة الوظيفية) =** 

$$R - \underset{|}{N} -$$

***Example:***

$CH_3CH_2NH_2$ ethyl amine

## Classification of Amines 1/11 تصنـــيف الأمينـــات

سوف نقوم بتصنيف الأمينات بالاعتماد على ذرات الكربون المتصلة بذرة النيتروجين.

1. Primary amine ( 1 )

$$H - \underset{\underset{H}{|}}{N} - R$$

***Exampl:***

$CH_3CH_2NH_2$

2. Secondary amine ( 2 )

$$H - \underset{\underset{R'}{|}}{N} - R$$

***Example:***

$CH_3NHCH_2CH_3$

3. Territory amine ( 3 )

$$R'' - \underset{\underset{R'}{|}}{N} - R$$

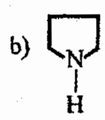
***Example:***

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{N} - CH_2CH_3$$

***Example:***
Classify, each of the following amines as primary, secondary and tertiary.

صنف كل من الأمينات التالية إلى أولي وثانوي وثالثي.

a) $(CH_3)_3C-NH_2$

b) 

c) $CH_3-C_6H_4-NH_2$

d) $(CH_3)_2N-C_6H_5$

***Solution:***

a) 1 b) 2 c) 1 d) 3

## <u>Nomane Cloture of Amines تسميــة الأمينــات 11/2</u>

يوجد طريقتين لتسمية الأمينات:

1. نسمي مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة النيتروجين حسب الترتيب الأبجدي ثـم نكتب إسم (amine).

***Example:***

$CH_3CH_2-NH_2$ Ethyl amine
$CH_3-NHCH_2CH_3$ Ethyl methyl amine
$(CH_3CH_2)_2NH$ Di ethyl amine
$(CH_3)_3N$ Tri methyl amine

2. نستطيع أن نسمي كما بالألكانات باعتبار ($-NH_2$) كتفرع نطلق عليـه إسـم (amino).

***Example:***

| Structure | Name |
|---|---|
| $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H(NH_2)-\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$ | 2-amino butane |
| cyclopentane with $NH_2$ at C1 and C2 (trans) | (trans) 1,2-di amino cyclo pentane |
| $CH_3CH(NCH_3)-CH(Br)-CH_2CH_2CH_3$ | 2-(methyl amino)-3-Bromo Hexane |
| $CH_3-CH(N(CH_3)_2)-CH=CH-CH_2CH_3$ | 2-(di methyl amino)-3-hexene |
| cyclohexane–$N(CH_2CH_3)_2$ | (di ethyl amino) cyclohexane |
| $CH3-N(CH_2CH_3)-CH_2CH_2CH_3$ | 1-(ethyl methyl amino) propane |
| $CH_3CH(NH_2)-CH_2CH_2CH(Br)-C(=O)-OH$ | 5-amino-2-bromo hexanoic acid |
| $CH_3C(=O)-CH(OH)-CH_2CH_2CH_2NH_2$ | 6-amino-3-hydroxy-2-hexanone |
| $CH_2(OH)-CH(I)-CH_2CH_2-NH_2$ | 4-amino-2-Iodo-1-butanol |

كمــا نتذكــر سابقــاً

$NH_2$

aniline

$NH_2$ Br

m-bromo aniline

O C—OH $H_2N$

P-amino carboxylic acid

***Example:***

Give an acceptable name for the following compounds

أعطي اسم مقبول للمركبات التالية:

a) $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$

b) $CH_3NHCH_2CH_3$

c) Br, Br, $NH_2$

d) OH, $NH_2$

e) $(CH_3)_3C-NH_2$

f) $O_2N-$ $-NH_2$

***Solution:***

a) 1-amino-2-methyl propane.

b) 1-(methyl amino) ethane.

c) 3,5-di bromo aniline.

d) (trans) 2-amino cyclo pentanol

e) 2-amino-2-methyl propane

f) P-Nitro aniline.

## Physical properties of amines الصفـــات الفيزيائيـــة للأمينـــات

- ❖ الأمينات الأولية والثانوية ($1°, 2°$) تمتلك رابطة هيدروجينية (H–Bonding) وبذلك تمتلك درجات غليان مرتفعة (high B.P)

- ❖ أما الأمينات الثالثية ( $3°$ ) فهي تمتلك قوى ثنائية القطب (Dipol –dipol) لذلك فهي تمتلك درجات غليان أقل (low B.P).

***Example:***

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} - CH_3 \qquad \text{(Dipol - dipol)}$$

- ❖ بشكل عام الأمينات التي تمتلك كتلة جزيئية منخفضة (low molecular wight) تكون ذائبة بالماء (miscible).

## 11/4تحضيـــر الأمينـــات Preparation of Amines

### 1. Alkylation of ammonia and amines

$$R-X + H-N- \longrightarrow R-N- + HX$$

(Nu: = H–N–)

وقد تعلمنا هذا التفاعل سابقاً بالوحدة السادسة (chapter 6)

***Example:***

$$CH_3Br + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2$$

$$(CH_3)_3C-Cl + H_2NCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C-NHCH_3$$

$$CH_3CH_2Br + N(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3\ Br^-$$

Quaternary ammonium salt

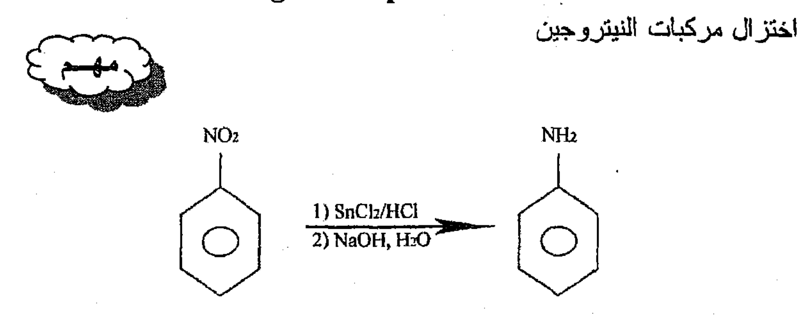
$$C_6H_5-CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_2NH_2$$

$$CH_3CH_2-I + HN(CH_2CH_3)_2 \longrightarrow N(CH_2CH_3)_3$$

$$C_6H_5-CH_2Br + H_2NCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_2NHCH_2CH_2CH_3$$

## 2. Reduction of Nitrogen Compounds

اختزال مركبات النيتروجين




❖ من خلال هذا التفاعل نستطيع تحضير الـــ aniline من البنزين كالتالي:

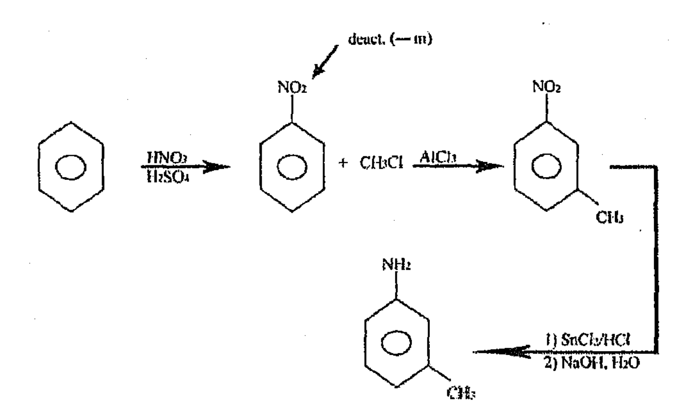
$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[2)\ NaOH,\ H_2O]{1)\ SnCl_2/HCl} C_6H_5NH_2$$

***Example:***




Prepare m-methyl aniline from benzene

***Solution:***



***Example:*** مهم

Give a synthesis $H_2N-C_6H_3(NH_2)-CH_3$ for from toluene?

***Solution:***

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \text{2,4-dinitrotoluene } (CH_3, NO_2, NO_2) \xrightarrow[2)\ NaOH,\ H_2O]{1)\ SnCl_2/HCl} \text{2,4-diaminotoluene } (CH_3, NH_2, NH_2)$$

$CH_3$ → acti (—o, —p)

### 3. Reduction of Amides إختزال الأميدات

مرَّ معنا بالوحدة السابقة بالتفصيل

***Example:***

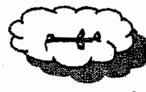
$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2NHCH_3$$

### 4. Reduction of Nitriles

$$R-C\equiv N \xrightarrow[Ni]{H_2} R-CH_2NH_2$$

❖ ويستخدم هذا التفاعل لتحضير أمين من هاليد الألكيل (R—X) بزيادة ذرة كربون واحدة.

***Example:***



$$CH_3CH_2Br + CN^- \longrightarrow CH_3CH_2CN \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2CH_2NH_2$$

$$C_6H_5-CH_2Cl + CN^- \longrightarrow C_6H_5-CH_2CN \xrightarrow[Ni]{H_2} C_6H_5-CH_2CH_2NH_2$$

## 5. Reduction of Imines

$$\underset{\text{(Imine)}}{>C=N-Z} \xrightarrow{NaBH_3CN} -\underset{H}{\overset{NH-Z}{C}}-$$

***Example:***

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + H_2NCH_3 \longrightarrow \underset{\text{Imine}}{CH_3CH_2\overset{NCH_3}{\overset{\|}{C}}H} \xrightarrow{NaBH_3CN} CH_3CH_2CH_2-NHCH_3$$

***Example:***

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + H_2N-C_6H_5 \longrightarrow CH_3\overset{N-C_6H_5}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{NaBH_3CN} CH_3\overset{NH-C_6H_5}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

## Basicity of Amines قاعــدية الأمينــات 5/11

❖ الأمينات تعامل على انها مركبات قاعدية (Basic Compounds)

$$\underset{\text{(Base)}}{R-NH_2} + \underset{\text{(acid)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{conjugate acid}}{R-NH_3^+} + \underset{\text{conjugate Base}}{OH^-}$$

ملاحظة

$\Rightarrow Ka \uparrow \;\Rightarrow\; PKa \downarrow \;\Rightarrow$ acidity of acid (HA) $\uparrow$

$\Rightarrow$ Basicity of conjugate base ($A^-$) $\downarrow$

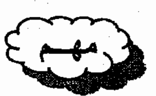
***Example:***

$$H_2O > CH_3OH > NH_3 > CH_4$$

$\longleftarrow$ acidity $\uparrow$

$$OH^- < CH_3O^- < NH_2^- < {}^-\!:CH_3$$

$\longrightarrow$ basicity $\uparrow$

***Example:*** 


The Pka's of $NH_4^+$ and $CH_3\,^+NH_3$ are 9.30 and 10.64 respectively which is the stronger base $NH_3$ or $CH_3NH_2$ ?

***Solution:***

$$\underset{Pka = 9.40}{NH_4^+} > \underset{Bka = 10.64}{CH_3NH_3^+}$$

$\longleftarrow$ acidity $\uparrow$

$$CH_3NH_2 > NH_3$$

$\longleftarrow$ Basicity $\uparrow$

❖ No. of activating groups $\uparrow \Rightarrow$ Basicity $\uparrow$

كلما ازداد عدد المجموعات المنشطة فإن القاعدية تزداد.

❖ No. of deactivating groups ↑ ⇒ Basicity ↓

كلما ازداد عدد المجموعات المثبطة فإن القاعدية تقل.

***Example:***

$CH_3CH_2NH_2 > ClCH_2CH_2NH_2$

p-toluidine ($NH_2$, $CH_3$) > aniline ($NH_2$) > p-bromoaniline ($NH_2$, Br)

← Basicity ↑

❖ Basicity of aliphatic compounds > Aromatic

القاعدية للمركبات الأليفاتية > المركبات الأروماتية

***Example:***

cyclohexylamine ($NH_2$) > aniline ($NH_2$)

تصنــف الأميــدات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{|}{N}-$ علــى أنهــا مركبــات حامضيــة (acidic compounds)

***Example:***

$$\text{cyclohexylamine} > \text{aniline} > C_6H_5-NHC(=O)-CH_3$$

Basicity ↑ ⇒ acidity ↓

## Reaction of Amines 11/6 تفاعـلات الأمينـات

### 1. Reaction of amines with strong acids

تفاعل الأمينات مع الأحماض القوية

***Example:***

$$\underset{\text{(Base)}}{R-NH_2} + \underset{\text{(acid)}}{H-X} \longrightarrow \underset{\text{Salt}}{R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{X}}$$

$$CH_3CH_2NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{Cl}$$

$$C_5H_9-CH_2NH_2 + HI \longrightarrow C_5H_9-CH_2\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{I}$$

***Example:***

$$C_6H_5-NH_2 + HBr \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{Br}$$

- ❖ وبما أن الأمينات مركبات قاعدية (Basic Compounds) فإننا نستطيع فصلها من بين خليط من المواد العضوية بتفاعلها مع حمض (HX) وتحويلها إلى ملح يذوب بالماء (soluble in water) ثم القيام بعملية فصل (Extraction)

- ❖ إلى طلاب مختبر الكيمياء العضوية، قد مرّ معكم هذا الجزء بالمختبر في تجربة Extraction

$$\text{p-toluidine (bp 200 C}^{0}\text{)} + \text{p-nitrotoluene (bp 238 C}^{0}\text{)} \xrightarrow[\text{and ether}]{\text{shake with aqueous HCl}}$$

- ether layer → p-nitrotoluene ($NO_2$, $CH_3$) — evaporate the ether
- water layer → amine salt ($\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$, $CH_3$) $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$ free amine ($NH_2$, $CH_3$) $+ Na^+ \; Cl^- + H_2O$

## 2. Reaction of amines with acid derivatives:

## تفاعل الأمينات مع مشتقات الحمض

كل هذه التفاعلات مرَّ معنا بالوحدة السابقة وسوف أقوم بمجرد ذكرها فقط.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HCl$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + H_2NCH_3 \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HNCH_3 + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + HN(CH_2CH_3)_2 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_2CH_3)_2 + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

## 7/11 مركبـــات الديزونيـــوم الأروماتيـــة

## Aromatic Diazonium Compounds

مركبات الديزونيوم الأروماتية

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO_2} C_6H_5N_2^+\,Cl^- + 2H_2O$$

Benzene diazonium chloride

❖ وهذا الناتج مهم جداً لأننا نستطيع استبداله بالعديد من المجموعات بالتفاعل مع النيكليوفيل $Nu^{-}$: حسب التفاعل التالي:

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N: + Nu^{-} \longrightarrow C_6H_5-Nu + N_{2(g)}\uparrow$$

$C_6H_5N_2^+$ + KCN, $Cu_2(CN)_2$ → ☆ $C_6H_5CN$

$C_6H_5N_2^+$ + HCl, $Cu_2Cl_2$ → $C_6H_5Cl$

$C_6H_5N_2^+$ + $H_3PO_2$ → $C_6H_6$ (H)

$C_6H_5N_2^+$ + $H_2O, H^+$ → $C_6H_5OH$

$C_6H_5N_2^+$ + KI → ☆ $C_6H_5I$

$C_6H_5N_2^+$ + HBr, $Cu_2Br_2$ → $C_6H_5Br$

$C_6H_5N_2^+$ + $HBF_4$, heat → ☆ $C_6H_5F$

**حفظ**

❖ لاحظ أن العديد من هذه المجموعات (المشار لها بعلامة☆ )لا نستطيع إضافته مباشرة على حلقة البنزين فلابد من تحضير الديزونيوم (Diazonium) أولاً

***Example:***

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO_2} C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow{KI} C_6H_5I$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow{HBF_4} C_6H_5F$$

***Example:***

How can we m– di bromo benzene be prepared from Benzene?

كيف يمكن تحضير (m-dibromobenzene) من البنزين ؟

***Solution:***

لا نستطيع تحضير هذا المركب حسب ما تعلمناه سابقاً بالوحدة الرابعة لأن كل من مجموعتي الـ Br توجه لـ ( –o, –p ) والعلاقة بينهما بالمركب ( –m )

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \text{ (deact. (-m))} \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} m\text{-}BrC_6H_4NO_2 \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} m\text{-}BrC_6H_4NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO_2} m\text{-}BrC_6H_4N_2^+Cl^- \xrightarrow[Cu_2Br_2]{HBr} m\text{-}C_6H_4Br_2$$

***Example:***

Design aroute to prepare 1,3,5 – tri Bromo Benzene from Benzene?

صمم طريقة لتحضير (1,3,5-tribromobenzene) من البنزين؟

**Solution:**

Benzene $\xrightarrow[\text{2) } SnCl_2/HCl]{\text{1) } HNO_3/H_2SO_4}$ aniline ($NH_2$) $\xrightarrow[H_2O]{Br_2}$ 2,4,6-tribromoaniline $\xrightarrow[HCl]{HNO_2}$ 2,4,6-tribromobenzenediazonium chloride ($N_2^+Cl^-$) $\xrightarrow{H_3PO_2}$ 1,3,5-tribromobenzene

**Example:**

Prepare 3– methyl phenol from Benzene?

**Solution:**

Benzene $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ nitrobenzene ($NO_2$) $+ CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3}$ 3-methylnitrobenzene ($NO_2$, $CH_3$) $\xrightarrow[\text{2) } HNO_2/HCl]{\text{1) } SnCl_2/HCl}$ 3-methylbenzenediazonium chloride ($N_2^+Cl^-$, $CH_3$) $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ 3-methylphenol ($OH$, $CH_3$)

**Example:**

Prepare ortho methyl Benzoic acid from Benzene


للتواصل مع المؤلف
0795306216

***Solution:***

$$C_6H_6 \xrightarrow[2)SnCl_2/HCl]{1)HNO_3/H_2SO_4} C_6H_5NH_2 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO_2} o\text{-}CH_3C_6H_4N_2^+Cl^- \xrightarrow[Cu_2(CN)_2]{KCN} o\text{-}CH_3C_6H_4CN \xrightarrow{H_3O^+} o\text{-}CH_3C_6H_4CO_2H$$

## 8/11 صبغـــات الأزو Diazo Coupling : Azo dyes

نستطيع معاملة $C_6H_5N_2^+$ Benzene diazonium على أنه الكتروفيـــل (E+) ويســـتطيع الإرتباط بحلقة بنزين أخرى.

$$C_6H_6 + :N\equiv\overset{+}{N}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5$$

$$HO-C_6H_5 + :N\equiv\overset{+}{N}-C_6H_5 \longrightarrow HO-C_6H_4-N=N-C_6H_5$$

HO: acti(—O, —P)

Product: (—P)

❖ بما أن مجموعة الديزونيوم كبيرة (Bulky) فهي لا تستطيع الإرتبـــاط بموقـــع (–O)

$$(CH_3)_2N-C_6H_5 + :N\equiv\overset{+}{N}-C_6H_4-SO_3^-Na^+ \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3^-Na^+$$

$(CH_3)_2N$: acti(—O, —P)

Product: (—P)

# الخـــاتمـــــة

دق جـرس الختـام وهـا هـي أبـواب العطلـة قد فتحـت وأرجو أن تكون الضمائر فيها قد إرتاحت من عناء فصل طويل.

أعلم كل العلم بأن هذه المادة كانت من الطول ما كانت، لكن بالجد والاجتهاد.

المسافة تقصر والنتائج تكبر والهمم ترتفع بإذن الله.

لقد وضعت كل ما لدي من جهد لتوصيل هذه المادة بأبسط ما يمكن وأرجو الله أني قد وفقت في ذلك .

الأستاذ عمر جبر حلوة

---

المرجع في هذا الكتاب :

* Organic Chemistry, Harold Hart, Leslie E. Craine & David J. Hart, 11th Edition